

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

**Analýza nebezpečnosti nanočástic v
pracovním ovzduší a návrh opatření pro
ochranu před jejich nežádoucími účinky**

Hazard analysis of nanoparticles in the workplace
environment and design of protective measures against their
side effects

Diplomová práce

Autor:	Ing. Marcela Rupová-Skřehotová
Školitel:	prof. RNDr. Eva Tesařová, CSc.
Studijní obor:	Chemie životního prostředí

Praha 2012

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „**Analýza nebezpečnosti nanočástic v pracovním ovzduší a návrh opatření pro ochranu před jejich nežádoucími účinky**“ vypracovala samostatně. Použitou literaturu a podkladové materiály uvádím v přiloženém seznamu literatury.

V Praze dne:

.....

Děkuji tímto své školitelce prof. RNDr. Evě Tesařové, CSc. a externímu konzultantu RNDr. Mgr. Petru Skřehotovi z Výzkumného ústavu bezpečnosti práce, v.v.i. za cenné připomínky a všestrannou podporu při vypracování mé diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala Ing. Vladimíru Mičkovi ze Zdravotního ústavu v Ostravě za spolupráci na měření prováděném na referenčním pracovišti pomocí systému FMPS.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zaměřuje na oblast takzvaných nových rizik, mezi něž se v současnosti řadí také rizika spojená s výrobou, zaváděním do praxe a používáním nejrozumnějších nanomateriálů. Práce se proto zaměřuje na studium tohoto fenoménu, přičemž shrnuje nejnovější poznatky o vlastnostech používaných nanočástic a navrhuje postup pro odhad možných následků při jejich expozici. Experimentální část práce je reprezentována případovou studií, která představuje praktickou aplikaci navrženého postupu zaměřeného na odhad expozice nanočásticím na pracovišti kovoobrábění a z ní plynoucích pracovních rizik. Součástí této studie bylo měření vybraných parametrů aerosolů pomocí speciálního měřicího systému pracujícího na principu laserové fotometrie kombinované s difúzní elektrickou nabíječkou a detektorem využívajícím Faradayovy klece. Předmětem uvedeného měření bylo stanovení početní koncentrace nanočástic přítomných v pracovním ovzduší a zastoupení jednotlivých velikostních skupin submikronových částic. Postup měření byl navržen v souladu s ČSN EN 689, ČSN EN ISO 16000-1 a ČSN ISO 8756 a získaná data byla následně interpretována. Provedená studie si kladla za cíl také ověřit metodiku pro odhad rizik spojených s expozicí nanomateriálům v pracovním ovzduší. Výsledky byly poté využity pro návrh opatření směřujících ke snížení rizika vzniku poškození zdraví při chronické inhalační expozici nanočásticím na daném pracovišti. Diplomová práce tak uvádí nejen případovou studii, ale v celkovém kontextu poskytuje též metodiku využitelnou pro zlepšování pracovních podmínek z hlediska ochrany zdraví pracovníků opírající se o nejnovější poznatky z oblasti nanobezpečnosti a o přístupy doporučované Mezinárodní organizací práce.

Klíčová slova

Nanobezpečnost, nanotoxikologie, prevence rizik, BOZP, ochranné pomůcky, bezpečné pracovní postupy, měření.

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on so called new risks, which currently include the risks associated with various nanomaterials – their production, introduction into practice and use. The paper summarizes the up-to-date knowledge about the characteristics of nanoparticles used and it proposes a procedure to estimate potential consequences of their exposure. The experimental part of the paper is represented by a case study, which introduces the practical application of the proposed procedure aiming at estimated exposure to nanoparticles on the workplace where metal working is executed and resulting occupational risks. The aim of this part of the study was to measure selected parameters of aerosols using a special measuring system working on the principle of laser photometry combined with diffusion charger and detector using Faraday cage. The object of the measurements was to determine the numerical concentration of nanoparticles present in working environment and the representation of size groups of submicron particles. The measurement procedure was designed in accordance with ČSN EN 689, ČSN EN ISO 16000-1 and ČSN ISO 8756 standards and data gained were subsequently interpreted. Afterwards the results were used to design the measures to reduce the risk of health damage when facing chronic inhalation exposure of nanoparticles in the workplace. The thesis thus provides not only a case study but also in the overall context, it provides the methodology usable for improving of working conditions in terms of workers' health protection based on up-to-date knowledge in the field of nanosafety and on approaches recommended by International Labour Organization.

Keywords

Nanosafety, nanotoxicology, risk prevention, OSH, protective equipment, safe working practices, measurements.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ANSES	francouzská národní agentura pro bezpečnost
AT	zprůměrovaná doba expozice [den]
BaP	benzo(a)pyren
BOZP	bezpečnost a ochrana zdraví při práci
BW	hmotnost exponovaného jedince [kg]
CB	Control Banding
C_i	koncentrace kontaminantu ve vzduchu [mg.m^{-3}]
CDI	chronický denní příjem, inhalační cesta vstupu
CPC	kondenzační čítač částic (Condensation Particle Counter)
CZ NACE	klasifikace ekonomických činností
DMA	diferenciální třídič pohyblivosti částic (Differential Mobility Analyzer)
D_p	aerodynamický průměr částice
EC	expoziční koncentrace
ED	trvání expozice [rok]
EF	frekvence expozice [den.rok^{-1}]
ET	doba expozice [hod.den^{-1}]
FFP	úroveň ochrany, kterou poskytuje filtrační polomaska svému uživateli, stanovená podle normy EN 149; existují tři úrovně 1 až 3 (Filter Face Piece)
FMPS	rychlý třídič pohyblivosti částic (Fast Mobility Particle Sizer)
F_r	frakce depozice částic v dané oblasti dýchacího systému
ICRP	Mezinárodní komise pro radiační ochranu
ILO	Mezinárodní organizace práce
IR	dechové množství [$\text{m}^3.\text{hod}^{-1}$]

IRIS	Integrovaný informační systém rizik (Integrated Risk Information System)
IUR	riziko rakoviny pro inhalační expozici
LH	limitní hodnota
MPSV	Ministerstvo práce a sociálních věcí
NF	normalizační faktor pro člověka, resp. experimentální zvíře
NOAEL	koncentrace látky v ovzduší, která ještě nezpůsobí pozorovatelný škodlivý účinek u exponovaných osob (No Observed Adverse Effect Level)
NPK-P	nejvyšší přípustná koncentrace polutantu v pracovním ovzduší
OOPP	osobní ochranný pracovní prostředek
PAH	polyaromatické uhlovodíky
PCK	průměrná celosměnová koncentrace
PEL _c	přípustný expoziční limit celkový
PM _x	pevné prachové částice rozptýlené v ovzduší (Particulate Matter); x =1; 2,5; 4 nebo 10
PPO	Princip předběžné opatrnosti
RDDR	poměr deponovaného množství (Regional Deposited Dose Ratio)
RfC	referenční koncentrace
RfD	referenční dávka
SA _r	plocha povrchu oblasti v dýchacím systému (r), kde nastává pozorovaný účinek [m ²]
SMPS	skenovací třídič pohyblivosti částic (Scanning Mobility Particle Sizer)
TLV-STEL	maximální možná koncentrace škodliviny, které může být pracovník vystaven 15 minut, maximálně 4krát denně s minimálně 1 hod pauzami mezi expozicemi (Threshold Limit Value - Short-term Exposure Limit)
U.S. EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států amerických
V _e	frekvence dýchání [m ³ .min ⁻¹]

DEFINICE POUŽITÝCH POJMŮ

- **Aerosol** (aerosol) – suspenze tuhých částic, kapalných částic, nebo tuhých a kapalných částic v plynném prostředí, které mají zanedbatelnou pádovou rychlost. Velikost aerosolových částic se obecně pohybuje v rozmezí 1 nm až 100 μm .
- **Alveolární oblast** (alveolar region) – část dýchacího ústrojí, v němž dochází k výměně plynu; alveoly jsou malé sklípky v zakončení terminálních průdušinek.
- **Bioaerosol** (bioaerosol) – aerosol biologického původu (např. živé či mrtvé buňky, spory, pylová zrna, fragmenty, produkty nebo zbytky organismů).
- **Dávka** (dose) – množství toxické látky, které je subjekt (člověk, zvíře) vystaven. Může představovat množství vstřebané, absorbované nebo inhalované nebo se může vztahovat k celkové koncentraci za čas v bezprostřední blízkosti osoby.
- **Depozice** (deposition) – ukládání částic na površích (stěnách, podlaze, stropě, v trubkách, apod.).
- **Dýchací zóna** (breathing zone) – prostor v bezprostřední blízkosti tváře, ze kterého je ovzduší pracovníkem vdechováno; pro technické účely se používá následující přesnější definice: polokulový prostor (obecně o poloměru 0,3 m) se středem v polovině spojnice obou uší, vymezený rovinou tváře procházející touto spojnici, vrcholem hlavy a ohryzkem; definici nelze aplikovat v případě použití ochranných zařízení.
- **Expozice** (exposure) – kontakt fyzikálního, chemického, případně biologického faktoru s vnějšími hranicemi organismu. Popř. množství látky, které se dostane do organismu v závislosti na její koncentraci a časové relaci.
- **Extrathorakální oblast** (extrathoracic region) – oblast dýchacího ústrojí nad hrtanem, do které patří nos a ústa.
- **Inhalabilní** (inhalable) – frakce aerosolových částic, které mohou vstupovat do dýchacího ústrojí člověka.

- **Inhalační expozice** (exposure by inhalation) – přítomnost chemické látky nebo biologického činitele v ovzduší, které je osobou vdechováno.
- **Koagulace** (coagulation) – proces, při kterém se aerosolové částice vzájemnými srážkami spojují ve větší; střední velikost částic při tomto procesu roste, celková hmota částic zůstává stejná.
- **Měření v nejhorším případě** (measurements in the worst case) – orientační měření časově vážených průměrných koncentrací provedených k určení pracovních časů, během nichž se objevují nejvyšší expozice.
- **Mikroklimatické podmínky** (microclimatic conditions) – podmínky teplotní, vlhkostní a proudění vzduchu.
- **Mikročástice** (microparticles) – aerosolové částice o aerodynamickém průměru 1 – 10 μm .
- **Nanobezpečnost** (nanosafety) – stav, při kterém je míra všech rizik spojených s daným nanomateriálem snížena alespoň na přijatelnou úroveň. V reálném životě pak v takovém případě považujeme za téměř jisté, že za daných okolností nenastanou nežádoucí účinky, coby následek působení známých i neznámých činitelů. Nanobezpečnost představuje systematický přístup, který vychází z hodnocení rizik spojených s nanomateriály a zavádí přiměřená opatření k tomu, aby byla zajištěna bezpečnost a ochrana zdraví lidí a životního prostředí. Tam, kde není pro dosažení výše uvedených cílů dostatek informací, je nutno postupovat v souladu s principem předběžné opatrnosti.
- **Nanočástice** (nanoparticle) – aerosolové částice o aerodynamickém průměru menším než 0,1 μm .
- **Nanomateriál** (nanomaterial) – materiál s jedním či více vnějšími rozměry nebo vnitřní strukturou v nanoměřítku, která může projevovat nové vlastnosti ve srovnání se stejným materiálem bez nanostruktur.
- **Nanotechnologie** (nanotechnology) – návrh, charakteristika, výroba a aplikace struktur, zařízení a systémů řízením jejich tvaru a velikosti v nanoměřítku. Nanotechnologie představuje nakládání s materiály o velikosti 1 až 100 nm, přičemž podstatou je využití jejich změněných fyzikálních vlastností.

- **Nanotoxicita** (nanotoxicity) – míra vlivu, jakým působí nanomateriály na živé organismy či celá společenství. Rozhodující je přitom toxický vliv sledovaného nanomateriálu na člověka.
- **Nanotoxikologie** (nanotoxicology) – zkoumání interakcí nanostruktur s biologickými systémy s důrazem na objasnění vztahů mezi fyzikálními a chemickými vlastnostmi nanostruktur z hlediska toxické odpovědi biologických systémů. Nanotoxikologie je odvětvím bionanověd, které studuje toxické účinky nanomateriálů na biologické systémy a životní prostředí.
- **Nebezpečí** (hazard) – vnitřní vlastnost činitele nebo situace mající potenciál způsobit nepříznivé jevy, pokud je organismus, systém nebo část populace vystavena tomuto činiteli.
- **Nejvyšší přípustná koncentrace, NPK-P** (maximum permissible concentration) – taková koncentrace chemické látky, které nesmí být zaměstnanec v žádném úseku směny vystaven. Při hodnocení pracovního ovzduší lze porovnávat s nejvyšší přípustnou koncentrací dané chemické látky časově vážený průměr koncentrací této látky měřené po dobu nejvýše 15 minut. Takové úseky s vyšší koncentrací smí být během osmihodinové směny nejvýše 4, hodnocené s odstupem nejméně 1 hodiny.
- **Osobní ochranný pracovní prostředek, OOPP** (personal protective equipment) – prostředek určený k individuální ochraně osob, jehož použití zabraňuje nebo oslabuje působení nebezpečných a škodlivých faktorů (rizik) pracovního procesu.
- **PM_x** (particulate matter) – částice, které projdou velikostně selektivním vstupním filtrem vykazujícím pro aerodynamický průměr x [μm] odlučovací účinnost 50 %, přičemž $x = 10; 4; 2,5; 1; 0,1$.

- **Princip předběžné opatrnosti, PPO** (the precautionary principle) – princip prevence rizik, který vyzývá k tomu, aby byla možná škoda očekávána vždy, je-li to možné a současně byla provedena všechna dostupná opatření pro snížení potenciálních nežádoucích důsledků. Tam, kde existuje vědecký doklad nebo odůvodněný předpoklad o tom, že může docházet k ohrožení lidského zdraví, by měla být přijata ochranná opatření, i když neexistuje úplná vědecká jistota o tom, že může k nežádoucím důsledkům docházet. PPO je však potřeba vnímat jen jako přechodné řešení, jehož aplikace je vhodná pouze po dobu, dokud nebudou získány všechny klíčové znalosti, které umožní přijmout ekonomicky, technicky i společensky nejoptimálnější opatření pro zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví (potenciálně) exponovaných osob.
- **Přípustný expoziční limit, PEL** (permissible exposure limit) – celosměnový časově vážený průměr koncentrací plynů, par nebo aerosolů v pracovním ovzduší, jimž může být podle současného stavu znalostí vystaven zaměstnanec v 8 hodinové nebo kratší směně týdenní pracovní doby, aniž by u něho došlo i při celoživotní pracovní expozici (tj. 40 let pracovního života při 200 pracovních dnů ročně) k poškození zdraví, k ohrožení jeho pracovní schopnosti a výkonnosti. Přípustný expoziční limit je stanoven pro práci, při které průměrná plicní ventilace zaměstnance nepřekračuje $20 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ za 8 hodinovou směnu.
- **Respirabilní frakce** (respirable fraction) – hmotnostní frakce vdechnutých částic, které pronikají do dýchacích cest, kde není řasinkový epitel.
- **Riziko** (risk) – pravděpodobnostní veličina zahrnující kombinaci závažnosti následků určité nežádoucí události a pravděpodobnosti, že k této události dojde (popř. její četnosti během určitého časového období).
- **Rozdělení (distribuce) velikosti částic** (particle size distribution) – vztah vyjadřující frekvenci výskytu nějaké vlastnosti (povrchu, hmotnosti, aktivity) částic ve vzorku jako funkci rozměru částice.
- **Submikronové částice** (submicron particles) – aerosolové částice o aerodynamickém průměru $0,1 - 1,0 \mu\text{m}$.

- **Thorakální frakce** (thoracic fraction) – hmotnostní frakce vdechnutých částice, které pronikají za hrtan.
- **Tracheobronchiální frakce** (tracheobronchial fraction) – hmotnostní frakce vdechnutých částice, které pronikají za hrtan, ale nepronikají do dýchacích cest bez řasinkového epitelu.
- **Translokace** (translocation) – přemísťování částic působením aktivních nebo pasivních procesů uplatňujících se v určitém prostředí.
- **Ultrajemné částice** (ultrafine particles) – aerosolové částice přirozeného původu s aerodynamickým průměrem obvykle menším než 100 nm. Synonymem je označení frakce $PM_{0,1}$.
- **Vdechovatelná frakce** (inhalable fraction) – hmotnostní frakce polétavého prachu, která je vdechnuta nosem a ústy.
- **Zdroj rizika** (hazard) – všechny jevy, předměty, skutečnosti atd., které zvyšují nebezpečnost systému. Jsou to příčiny i zdroje úrazů, jednání člověka, nebezpečné faktory, sociální podmínky, řízení, motivace, konstrukce apod.

OBSAH

1	ÚVOD.....	1
2	OBEČNÁ ČÁST.....	3
2.1	ZÁKLADNÍ POZNATKY O NANOMATERIÁLECH	3
2.2	NANOOBJEKTY V ŽIVOTNÍM A PRACOVNÍM PROSTŘEDÍ.....	5
2.2.1	<i>Přirozeně se vyskytující nanoobjekty.....</i>	5
2.2.2	<i>Nanoobjekty antropogenního původu.....</i>	7
2.2.3	<i>Technické a uměle vyráběné nanoobjekty</i>	9
2.3	INHALAČNÍ EXPOZICE NANOČÁSTICÍM	12
2.3.1	<i>Procesy ovlivňující expozici na pracovišti.....</i>	12
2.3.2	<i>Příjem a depozice částic v dýchacím ústrojí.....</i>	13
2.3.3	<i>Translokace nanočástic z dýchacího ústrojí.....</i>	16
2.3.4	<i>Účinky nanočástic na dýchací ústrojí.....</i>	17
2.3.5	<i>Systémové účinky nanočástic</i>	19
2.3.6	<i>Onemocnění způsobená nanočásticemi</i>	20
2.3.7	<i>Obranné reakce organismu</i>	21
2.4	HODNOCENÍ RIZIK SPOJENÝCH S NANOMATERIÁLY	24
2.4.1	<i>Charakteristiky vnitřního ovzduší a zdroje částic.....</i>	24
2.4.2	<i>Základní strategie pro odhad expozice.....</i>	25
2.4.3	<i>Výběr pracovníků pro stanovení expozice</i>	27
2.4.4	<i>Odhad závažnosti expozice</i>	28
2.4.5	<i>Výpočet expoziční dávky</i>	31
2.4.6	<i>Posouzení pracovních rizik.....</i>	34
2.4.7	<i>Způsoby měření kontaminace pracovního ovzduší nanočásticemi</i>	37
3	PRAKTICKÁ ČÁST	39
3.1	ZÁKLADNÍ POŽADAVKY MĚŘENÍ	39
3.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE.....	43
3.2.1	<i>Princip měření systému FMPS 3091</i>	44
3.2.2	<i>Princip měření systému Grimm 1.109+NanoCheck 1.320.....</i>	46
3.3	PROVÁDĚNÍ MĚŘENÍ A SBĚRU DAT	46

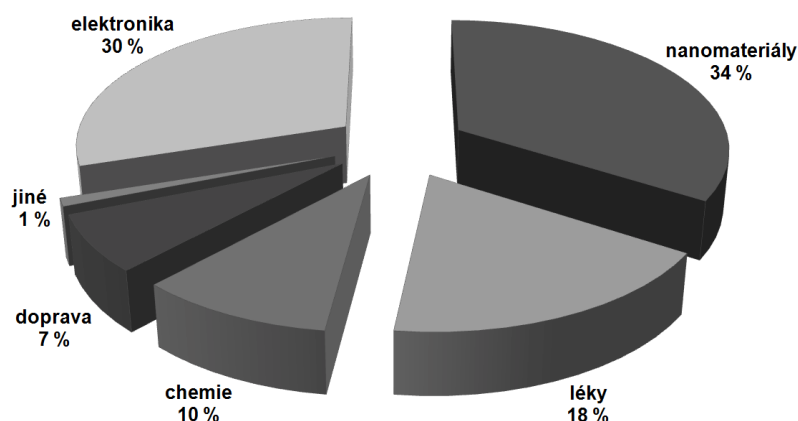
3.3.1	<i>Umístění přístrojů a sledované veličiny.....</i>	<i>46</i>
3.3.2	<i>Sběr dat o pracovišti.....</i>	<i>48</i>
3.4	ZPŮSOB VYHODNOCENÍ PRACOVNÍCH RIZIK	49
4	VÝSLEDKY	51
4.1	CHARAKTERISTIKA MĚŘENÝCH PRACOVIŠŤ	51
4.2	PŘÍPADOVÁ STUDIE PRO REPREZENTATIVNÍ PRACOVIŠTĚ	57
4.2.1	<i>Výběr reprezentativního pracoviště.....</i>	<i>58</i>
4.2.2	<i>Popis způsobu měření.....</i>	<i>59</i>
4.2.3	<i>Výsledky provedeného měření</i>	<i>60</i>
4.2.4	<i>Vyhodnocení naměřených dat a odhad míry rizika</i>	<i>70</i>
5	DISKUSE.....	75
5.1	POSOUZENÍ VHODNOSTI POUŽITÝCH MĚŘÍCÍCH SYSTÉMŮ.....	75
5.2	POSOUZENÍ METODIKY PRO HODNOCENÍ PRACOVNÍCH RIZIK.....	76
6	ZÁVĚR	79
7	LITERATURA.....	81

1 ÚVOD

Nanotechnologie spolu s výzkumem a využíváním nanomateriálů patří v současnosti mezi nejdynamičtější oblasti vědy a technického pokroku a jsou též mediálně hojně sledovány. Výrazy s atraktivní a navíc poněkud tajemnou předponou nano- tak zaznamenávají i neodborníci. A protože mnohé vlastnosti a možnosti využití nanomateriálů jsou pro laika zajímavé až překvapivé, vstupují do povědomí a stávají se populárními. Navíc výrobky obsahující nanomateriály, nebo alespoň takto označené, začínají pronikat do běžného života, ba i domácností.

Lidé se však s nanomateriály běžně setkávají již odnepaměti, protože nanočástice jsou přirozenou součástí atmosférického aerosolu. Díky tomu, že se podílejí na tvorbě srážek, je jejich význam pro život na Zemi klíčový. Nanomateriály tak logicky představují ve studiích zabývajících se životním prostředím nový prvek s velkým významem [2]. Největší pozornost se jim ale začala věnovat až v souvislosti s prvními publikacemi z roku 1980 týkajícími se uhlíkových nanovláken [6], fullerenu [9] a keramických nanočástic [10], neboť byla postupně odhalena celá řada jejich doposud neznámých vlastností. V souvislosti s tím se dokonce začalo hovořit o „nové formě hmoty“, jež skýtá široké možnosti využití v praxi. Dynamický vývoj nanotechnologií tak postupně vedl k řadě vyspělých materiálových inovací, které se již dnes uplatňují například ve zdravotnictví, energetice, potravinářství, informatice či kosmetice. Nanotechnologie aniž bychom si to plně uvědomovali, již pronikly také do běžně dostupných spotřebitelských produktů, jakými jsou výpočetní technika, oděvy, obuv, některé potraviny, léky anebo pitná voda (viz obrázek 1).

V souvislosti s využíváním nanomateriálů, a zejména pak s rozvojem obecných poznatků o jejich vlastnostech, se ale začal postupně otevírat také nový problém, který souvisí s jejich toxicitou a potenciálním ohrožením lidského zdraví. Na přelomu prvního a druhého desetiletí 21. století pak vznikly dva nové vědecké směry – nanotoxikologie a nanobezpečnost. Tyto multioborové disciplíny se snaží poznat/vymezit tzv. „nová“ rizika, která jsou spojená s nanomateriály, a navrhopat/vyvíjet opatření pro předcházení jejich nežádoucím důsledkům.



Obrázek 1: Ekonomický význam využívání nanotechnologií v jednotlivých odvětvích v roce 2010 [3].

Jelikož je tato práce zaměřena na identifikaci rizik spojených s expozicí nanočásticím v pracovním ovzduší, jsou zde shrnuty nejvýznamnější doposud publikované poznatky z uvedených oborů v kontextu na řešené téma. Hlavním cílem práce je pak, za využití uvedených poznatků, navrhnout postup pro měření kontaminace ovzduší nanočásticemi na pracovištích a provedení screeningového měření ve vybraných českých firmách, kde nanočástice představují vedlejší produkt výrobní činnosti. Jelikož se uvedená měření v České republice provádějí výjimečně (prakticky jen v rámci výzkumných prací nebo specializovaných hygienických studií), neexistuje pro ně žádný standardizovaný postup. Autorka této práce si proto stanovila za cíl navržený postup také experimentálně ověřit formou případové studie a demonstrovat způsob interpretace naměřených dat tak, aby získané informace mohly být v praxi využity pro účely hodnocení expozice zaměstnanců podle stávající právní úpravy (nařízení vlády č. 361/2007 Sb.).

2 OBECNÁ ČÁST

2.1 Základní poznatky o nanomateriálech

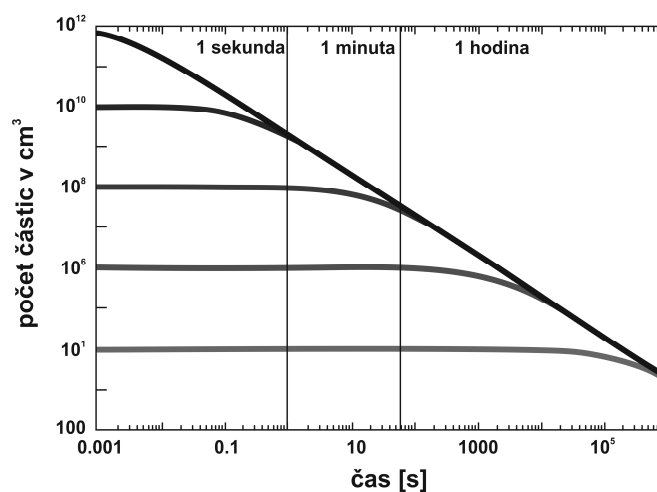
Nanomateriál je objekt s jedním či více vnějšími rozměry nebo vnitřní strukturou menší než 100 nm, a který může projevovat nové vlastnosti ve srovnání se stejným materiálem v mikro či makro měřítku [11, 38]. Nanomateriály mohou být v podobě částic, vrstev či vláken anebo nanostrukturovaných objektů menších než 100 nm.

Pro popis nanočástic, resp. nanoaerosolů, se používá obvykle několik fyzikálních parametrů současně. Předně se jedná o velikost částic, jejich tvar, měrný povrch a distribuci hmoty v jednotlivých velikostních frakcích. V případě jasně definovaných makromolekul nebo polymerů se pak analyticky stanovuje jejich chemické složení a tedy i molekulová hmotnost. Zjišťování a měření jednotlivých parametrů aerosolů tedy není snadný úkol. Cílem je stanovit jejich aktuální charakteristiky poté, co vstoupí do určité složky pracovního nebo životního prostředí (ovzduší, voda, půda), avšak s ohledem na vlastnosti takto malých částic, se tato směs neustále mění (např. částice se mohou spojit, sedimentovat apod.). Také je potřeba dokázat odlišit stanovované částice od okolních přirozeně se vyskytujících částic (pozadí), což lze provádět s velkými obtížemi například pomocí měření v duálním systému nebo pomocí analýzy vzorku elektronovou spektroskopií.

Již v úvodu bylo zmíněno, že nanomateriály představují pozoruhodnou formu hmoty. Důvodem je skutečnost, že se u nich již začínají uplatňovat kvantové jevy doposud známé pouze u atomů a molekul. Zvláště výrazné je to u objektů menších než 20 nm, přičemž u částic menších než 5 nm tyto jevy zcela dominují. Na strukturu částice v takovém případě již nelze nahlížet klasickým způsobem, neboť povrch není kontinuem. Není možné si ji tedy představovat jako pevnou částičku či prachové zrnko. Vhodnější je přirovnání spíše k pěnovému míčku, který je ve většině svého objemu dutý a je ohraničen povrchovou vrstvou vzájemně spojených molekul mateřské látky. Typickým příkladem mohou být molekuly fullerénů, které jsou již sami o sobě nanočásticemi. Elektronický stav takto malých částic je určen elektronickým stavem jednotlivých molekul, který se může měnit. Jejich konfigurace hraje dominantní roli při uplatnění interakcí částice s molekulami, jinými částicemi, viry a buňkami [36].

Vlastnosti nanočástic jsou tedy přímo závislé na jejich rozměrech a ochotě vytvářet větší celky – agregáty. Platí to jak v kapalném, tak plynném prostředí (ovzduší), avšak v kapalinách se tento proces uplatňuje méně díky solvataci a sdílení povrchového náboje s molekulami kapaliny. Samotné nanočástice rozptýlené v ovzduší se díky své nepatrné velikosti chovají stejně jako molekuly plynů. Pro své malé rozměry a velmi nízkou hmotnost prakticky nepodléhají sedimentaci, a proto mohou ve vzduchu setrvávat po velmi dlouhou dobu. To platí zejména, je-li jejich koncentrace velmi nízká. Při vysokých koncentracích však nanočástice ochotně agregují. V takovém případě střední velikost částic roste, avšak celková hmota částic v jednotce objemu zůstává stejná. Při agregaci nedochází ke zrušení fázového rozhraní mezi jednotlivými částicemi a disperzním prostředím a ke zmenšení plochy jejich povrchu. Malé částice si zachovávají identitu, pouze ztrácejí kinetickou nezávislost – agregát se pohybuje jako celek (kinetická jednotka).

Agregace je děj spontánní a rychlý a v závislosti na koncentraci aerosolu mu jednotlivé nanočástice podléhají již po několika vteřinách od svého vzniku [26]. Z tohoto důvodu z aerosolu neustále mizí velké množství malých částic a současně vzniká mnoho agregátů větších. Například 50 % částic o velikosti 0,5 nm vytvářejících aerosol o koncentraci 1000 mg.m^{-3} podlehně agregaci během pouhých 0,4 mikrosekundy (viz obrázek 2). Naproti tomu u aerosolu tvořeného částicemi o velikosti 5 nm a koncentraci 1 mg.m^{-3} , bude čas potřebný k agregaci 50 % částic 300x delší, tj. 0,12 sekund. Se snižující se koncentrací aerosolu a velikostí převažujících částic bude doba potřebná k agregaci narůstat.



Obrázek 2: Úbytek počtu částic v čase při různých počátečních koncentracích částic v ovzduší v důsledku uplatnění agregace [27].

V reálném prostředí jsou právě tyto uvedené procesy odpovědné za to, že se ve velikostním spektru atmosférického aerosolu nachází dvě charakteristická maxima – jedno okolo 20 nm a druhé okolo 300 nm. Stejné procesy se pochopitelně uplatňují i u uměle vznikajících nanočástic, avšak jejich význam se odvíjí od charakteristik emisního zdroje.

Se zmenšující se velikostí částic se však zvyšuje jejich měrný povrch. Nárůst měrného povrchu vede ke zvětšení plochy, na které může docházet k chemickým reakcím s molekulami okolní látky, díky čemuž vzrůstá celková reaktivita daného systému. To je kupříkladu chemická podstata toho, proč je prach z některých (za normálních okolností nehořlavých) látek pyroforický (např. kovy jako Fe, Al, U aj.). Tato skutečnost se nicméně odráží také ve vysoké bioaktivitě nanočástic, která je způsobena aktivací většího počtu reaktivních skupin na povrchu dané částice. Je tedy zřejmé, že se zmenšujícím se průměrem částice lze předpokládat zvýšení jejich toxických účinků na živé organismy.

Moderní nanotoxikologie při predikci toxicity nanočástic kromě velikosti využívá také poznatků o morfologii, velikostní distribuci, fázovém složení, měrném povrchu, fyzikálních (povrchový náboj, zeta-potenciál aj.) a chemických vlastnostech zkoumaných nanočástic. Jedná se o značně složitý problém, který je nutné ověřit také experimentálně na pokusných kulturách.

2.2 Nanoobjekty v životním a pracovním prostředí

2.2.1 Přirozeně se vyskytující nanoobjekty

Nanoobjekty tvoří přirozenou součást přírody. De facto je na nich založena i naše vlastní existence, protože některé z nich tvoří základní stavební kameny živé hmoty. Mezi tyto bionanoobjekty řadíme buňky a jejich části (jádro, mitochondrie, buněčnou membránu, membránové receptory aj.), viry i samotnou DNA. V přírodě se nanočástice vyskytují velmi hojně, protože jsou výsledkem celé řady přírodních procesů, jako jsou fotochemické reakce, sopečné erupce, lesní požáry, eroze půd. Mohou být také biogenního původu. Ačkoliv si obvykle znečištění ovzduší spojujeme s činností člověka (doprava, průmysl, spalování uhlí atd.), naprostou většinu nanočástic produkují abiogenní přírodní procesy [4, 18]. Člověk se dle nejnovějších odhadů podílí na vzniku již více než 50 % z celkového produkovaného množství aerosolů.

Odhaduje se, že nejvýznamnějšími přírodními zdroji atmosférického aerosolu jsou: částice pocházející z půd (větrná eroze) s malým podílem ($<1\%$) sopečného prachu ($16,8 \cdot 10^6$ tun), mořské soli ($3,6 \cdot 10^6$ tun), přírodní a antropogenní sulfáty ($3,3 \cdot 10^6$ tun), produkty spalování biomasy kromě sazí ($1,8 \cdot 10^6$ tun), průmyslové zdroje včetně sazí ($1,4 \cdot 10^6$ tun), přírodní a antropogenní uhlovodíky vyjma metanu ($1,3 \cdot 10^6$ tun), přírodní a antropogenní dusičnany ($0,6 \cdot 10^6$ tun) a částice biologického původu ($0,5 \cdot 10^6$ tun) [16].

Nejvýznamnějším zdrojem nanočástic jsou prachové bouře. V poslední době jsou předmětem intenzivního zkoumání migrace minerálního prachu a antropogenních znečišťujících látek z kontinentů. Přibližně 50 % částic atmosférického aerosolu nacházejících se v troposféře jsou minerály pocházející z pouští [4, 17]. Velikost částic při písečné bouři se pohybuje od 100 nm do několika mikronů, z čehož 1/3 až 1/2 prachových částic je menších než $2,5\ \mu\text{m}$ [4, 18, 17]. Satelitní snímky ukázaly pozoruhodnou dynamiku migrace velkých oblaků prachu napříč kontinenty a prokázaly, že nanočástice vzniklé při těchto událostech mohou ovlivňovat oblasti vzdálené tisíce kilometrů.

Dalším významným zdrojem aerosolových částic jsou erupce sopek, kdy popel a plyny obsahující pevné částice ve velikosti nanometrů až mikrometrů jsou vynášeny vysoko do atmosféry (běžně do výšky 18 000 m, výjimečně do výšky přes 20 km). Jediná sopečná erupce může být zdrojem až 30 milionů tun popela [4, 18]. Sopečný popel, který dosáhne do horní vrstvy troposféry popř. až do stratosféry, se může rozšířit po celém světě a ovlivnit tak rozsáhlé oblasti po celé Zemi i na několik let. Zatímco některé účinky sopečné erupce jsou znatelné na celém světě, nejvyšší hodnoty koncentrace částic jsou naměřeny obvykle několik desítek kilometrů od sopky [4, 19].

Významným emisním zdrojem jsou také lesní požáry. Velké požáry mohou šířit popel a kouř na plochy o tisících čtverečních kilometrech a vedou ke zvýšené koncentraci částic (i nanočástic) [4, 20].

Také z moří a oceánů se do atmosféry dostává velké množství aerosolů tvořené zejména mořskou solí [4, 16]. Tyto aerosoly vznikají při vlnobití, kdy dochází ke tříštění mořské vody. Velikost částic se pohybuje od 100 nm do několika mikrometrů. Nanočástice se mohou tvořit také během srážek, odpařováním a vlivem teplotních změn.

Za součást atmosférického aerosolu lze považovat také znečištění ovzduší mikroorganismy. Jedná se jak o viry (10 nm až 400 nm) tak o bakterie (30 nm až $700\ \mu\text{m}$).

Je třeba však jasně rozlišovat mezi tím, co nazýváme „částice“ (mikro a nanočástice) a nanoorganismy (tj. bionanoobjekty) nebo jejich součásti (včetně bakterií, virů, buněk a jejich organel). Buňky, bakterie a viry schopny se samy organizovat a rozmnožovat a mají kratší dobu života než anorganické struktury pevných látek. Nanoorganismy obvykle zmizí, když se vyčerpá jejich zdroj energie. Naopak, nanočástice jsou obvykle anorganické pevné látky, které nevyžadují žádné dodávky energie a zůstávají stabilní. Působí na sebe navzájem, a ztrácí se nebo mění v závislosti na fyzikálních nebo chemických reakcích s okolím [4, 21].

2.2.2 Nanoobjekty antropogenního původu

Atmosférický aerosol obsahuje významné množství částic vznikajících lidskou činností [5]. Nejvýznamnějším antropogenním zdrojem jsou spalovací procesy, hlavně v automobilových motorech a elektrárnách, a dále vysokoteplotní procesy jako je tavení rud a kovů anebo svařování. Tyto procesy produkují primární částice o velikosti kolem 20 nm. Aerosol může také vznikat větrnou erozí stavebních ploch nebo v důsledku odstranění vegetačního pokryvu z půdy. Dalším zdrojem mohou být zemědělské práce, nezpevněné cesty, těžební činnost a jakékoliv procesy, při kterých se manipuluje s prašným materiálem (např. výroba a použití cementu a vápna). Aerosolové částice mohou také vznikat chemickou reakcí plyných složek (např. oxidu siřičitého s amoniakem) za vzniku částic o velikosti kolem 300 nm [4, 23, 24, 25].

Ve městech a městských aglomeracích jsou hlavními zdroji znečištění ovzduší doprava, lokální topeniště a blízké průmyslové výroby. Tyto zdroje emitují prachové částice v celém velikostním rozsahu a odhaduje se, že nanočástice o velikostech pod 10 nm představují až 30 % z celkového počtu aerosolových částic [12]. Při měřeních v okolí dálnic byla zjištěna vysoká koncentrace nanočástic nacházejících se v jejich těsné blízkosti a až do vzdálenosti stovek metrů, což prokazuje, že znečištění pocházející ze silniční dopravy je hlavním zdrojem nejen polétavého prachu, ale i nanočástic v městských aglomeracích s hustou dopravní infrastrukturou. Denní produkce nanočástic tak odpovídala množství vozidel na silnicích [4, 28]. Většina částic z výfukových plynů vozidel má velikost 20 až 130 nm u vznětových motorů a 20 nm až 60 nm u zážehových motorů [22, 43]. Jelikož vznikají kondenzací, mají obvykle přibližně kulovitý tvar. Obecně je známo, že výfukové plyny vznikající ve vznětových motorech jsou toxické, jelikož

obsahují vysoké koncentrace polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) včetně známého karcinogenu benzo(a)pyrenu (BaP) [29]. V nedávné době byly ve výfukových plynech objeveny také uhlíkové nanotrubičky a nanovlákna vznikající jako vedlejší produkt spalování motorové nafty [39] a zemního plynu [4, 41]. Charakteristický poměr těchto vláken je srovnatelný s poměrem vláken azbestu zadržovaných v plicích, což naznačuje, že ve výfukových plynech se vyskytují silně karcinogenní částice.

Znečištění ovzduší částicemi z výfukových plynů vozidel má pravděpodobně hlavní vliv na úmrtnost ve městech a urbanizovaných centrech, kdy existuje úzká souvislost mezi zvýšenou kardiopulmonární úmrtností a životem v blízkosti hlavních silničních tahů [30, 35]. Bylo zjištěno, že rakoviny u dětí jsou silně ovlivněny prenatální nebo raně postnatální expozicí plynům vznikajícím při spalování pohonných hmot [31]. Byla provedena i řada studií zabývajících se vlivem znečišťujících látek pocházejících z dopravy na zdravotní stav profesionálních řidičů [34], policejních strážníků [32], či strojvůdců dieselových lokomotiv [33]. Výsledky těchto studií prokazují, že expozice nanočásticím z výfukových plynů vede dlouhodobě ke zvýšenému riziku kardiovaskulárních příhod a rakoviny plic.

Dalším lokálním, ale významným antropogenním zdrojem emise aerosolových částic, je demolice velkých budov. Starší budovy byly často postaveny z materiálů, které obsahují toxické látky. Typickými příklady jsou azbest a olovo, ale také sklo, dřevo, papír a jiné. Při demolicích se pak uvolňují oblaka prachu, která obsahují částice těchto materiálů, které mohou migrovat i desítky kilometrů daleko [47].

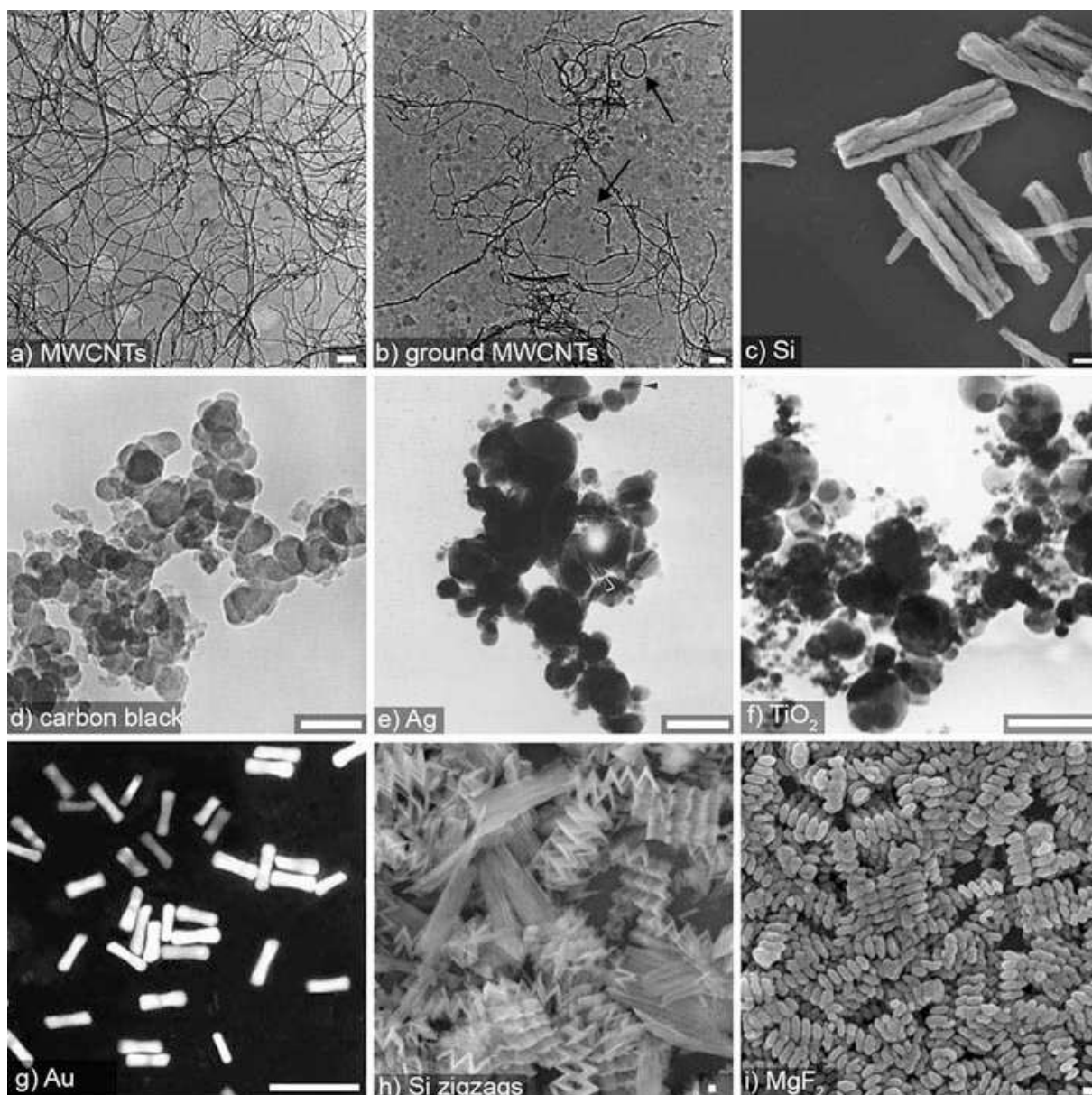
V neposlední řadě je potřeba věnovat patřičnou pozornost znečištění vnitřního (indoore) ovzduší. Jelikož lidé obecně tráví většinu času (více než 80 %) v uzavřených prostorech, znečištění vnitřního ovzduší má přímý vliv na jejich zdraví [37]. Podle americké U.S. EPA může být vnitřní ovzduší znečištěno až 10-krát vyššími koncentracemi aerosolů než vnější ovzduší [4, 44]. Nanočástice se tvoří zejména při vaření, kouření, úklidu a spalování (např. svíčky, krby). Proto také můžeme ve vnitřním prostředí nacházet nanočástice z textilních vláken, lidské kůže, dále spory plísní, trus roztočů, chemikálie, kouř ze svíček, vaření a cigaret aj. Při větrání se pak do vnitřního ovzduší dostávají částice z venkovního ovzduší a to často i při zavřených oknech, kdy tyto částice pronikají větracími systémy nebo mikroventilací oken [43].

Samostatným avšak významným problémem, který souvisí s expozicí nanočásticím, představuje kouření. Při spalování tabáku vzniká kouř obsahující velké množství nanočástic o velikostech mezi 10 a 700 nm, přičemž nejvíce zastoupené jsou frakce o velikosti kolem 150 nm. Tabákový kouř tvoří velice toxickou směs. Škodlivost tabákového kouře však není způsobena pouze toxickými plyny, ale také přítomnými nanočásticemi. Negativní účinky byly prokázány nejen u aktivních kuřáků, ale také u lidí vystavených pasivnímu kouření. U dospělých osob je aktivní nebo pasivní kouření spojeno se zvýšeným rizikem výskytu chronických onemocnění dýchacího ústrojí, mezi které patří i rakovina plic, rakovina nosu, kardiovaskulární onemocnění, i zhoubné nádory, jako např. rakovina slinivky [4, 46]. Cigaretový kouř má také genotoxické účinky [40].

2.2.3 Technické a uměle vyráběné nanoobjekty

Průmyslově se nanomateriály připravují nejčastěji přímou syntézou, např. v plazmových hořácích, kdy je za vhodných podmínek dosaženo velmi vysokých výnosů. Nanočástice je možné také získat mechanickým rozmělněním materiálů, hlavně drcením a mletím vstupních surovin o velikosti mikročástic. Výnosnost tohoto způsobu přípravy je ale poměrně nízká. Obtížně se docílí také homogenity vzniklých nanočástic. Rovněž existují limity, které není možno překonat mechanickým drcením, např. pomocí kulového mlýna. Touto cestou se dosahuje maximální jemnosti mletí okolo 300 nm. Mnohem efektivnější se ukázalo mokré mletí s využitím keramických mikrokuliček o průměru 30 μm . V případě krystalických látek můžeme takto získat nanočástice v rozsahu od 1 nm do 10 nm.

Výroba nanočástic je značně obsáhlé a stále se vyvíjející odvětví. Nanomateriály je kromě mechanického mletí možné připravovat syntézou, a to hned několika způsoby – procesy v plynné fázi (pyrolýza, vysokoteplotní vypařování a plazmatická syntéza), depozicí z plynné fáze (elektronové, tepelné, laserové vypařování) nebo koloidními metodami [4, 42]. Dnes již není problém vytvořit nanočástice jakéhokoliv tvaru či velikosti (viz obrázek 3).



Obrázek 3: Volné nanočástice v ovzduší: (a), (b) uhlíkové nanotrubicе (MWCNTS); (c) tyčinky křemíku; (d) saze; (e) stříbro; (f) a oxid titaničitý; (g) zlato „nanorods“; (h) složitější nanočástice složené z křemíku; (i) fluorid hořečnatý v podobě spirál. Uvedené délkové značky představují 100 nm [4].

Nejzajímavějšími skupinami technických nanomateriálů, které v současnosti nacházejí značné využití, jsou:

- uhlíkové nanotrubky a fullereny,
- nanomateriály tvořené kovy,
- nanomateriály tvořené oxidy kovů,
- kvantové tečky,
- dendrimery.

Z kovových nanočástic stojí za zmínku nano-železo, které se používá pro remediaci vod, sedimentů a solí od dusičnanů a v poslední době rovněž k odstraňování organochlorovaných pesticidů a polychlorovaných bifenyly. Zdaleka největší počet výrobků pro drobné spotřebitele ale představují produkty, které obsahují nano-stříbro. Použití našlo v takových výrobcích, jako jsou obvazy, ponožky a jiné textilie, vzduchové filtry, zubní pasty, dětské produkty, vysavače, chladničky a pračky. V některých případech se jedná o kovové nanočástice Ag, zatímco jindy se jedná o elektrochemicky generované iontové stříbro. Iontové stříbro je vysoce reaktivní, lehce se adsorbuje jak na mikročásticích, tak na koloidních částicích nacházejících se v povrchových i podzemních vodách. Antimikrobiální vlastnosti stříbra jsou většinou přičítány rozpuštěnému kationtu stříbra a nikoli metalickým nanočásticím stříbra o vysoké povrchové aktivitě a nízké rozpustnosti. Reaktivita obou těchto forem je dána jejich značnou nestabilitou, což také limituje jejich použití. Proto se hledají způsoby, jak jejich stabilitu zvýšit a prodloužit tak dobu účinnosti při jejich použití v biologii a vodním prostředí [13]. Jinak je tomu u koloidního zlata, které se úspěšně používá již mnoho let v medicíně při léčbě tumorů.

Velmi zajímavou skupinu nanomateriálů jsou také oxidy kovů. Zvláštní postavení zde má oxid titaničitý, který je široce používán pro své fotokatalytické vlastnosti [7], o kterých je zpracováno vůbec nejvíce odborných prací. Oxid titaničitý se díky těmto vlastnostem používá v solárních člancích a barvách. Spolu s oxidem zinečnatým nachází užítí v opalovacích krémech, kosmetice a povrchových úpravách skleněných lahví, kde zabraňuje pronikání UV-záření, přičemž jsou tyto materiály v nano-formě transparentní. Odhaduje se, že kosmetický průmysl ve výrobcích na ochranu pokožky představuje roční

produkci kolem 1000 tun [14]. Dalšími oxidy kovů patřícími do této skupiny jsou CeO_2 , CrO_2 , MoO_3 , Bi_2O_3 a dále binární oxidy jako BaTiO_2 , LiCoO_2 , InSnO . Oxid ceričitý nachází v současné době hlavní uplatnění jako katalyzátor zlepšující kvalitu spalování u vznětových motorů, což se příznivě odráží ve snížení podílu sazí ve výfukových plynech. Nachází rovněž uplatnění v solárních článcích, ve speciálních čidlech pro detekci plynů, u kyslíkových pump, v metalurgii, v sklářském a keramickém průmyslu [15].

2.3 Inhalační expozice nanočásticím

2.3.1 Procesy ovlivňující expozici na pracovišti

Expozice je situace charakterizovaná objektivními parametry, při které je člověk vystaven působení chemické látky, fyzikálnímu faktoru či biologické agens. V případě expozice chemickým látkám či aerosolům dochází k interakci organismu s danou škodlivinou, jakmile se látka nebo částice (po proniknutí do těla) dostane do krevního oběhu. Škodliviny mohou vstupovat do organismu dýchacím ústrojím (inhalační expozice), zažívacím ústrojím (perorální expozice), kůží a viditelnými sliznicemi (dermální expozice) nebo přímo do krevního řečiště poškozenou tkání či vpichem (intravenózní expozice).

Z hlediska pracovních podmínek rozlišujeme dva typy expozice:

- Expozice související s procesy, u nichž produkce nanomateriálů není hlavním cílem, ale jejichž zavedení takové částice vytváří (termální a mechanické procesy jako svařování, řezání a broušení kovů a spalování, například potravin).
- Expozice související s používáním nanomateriálů, kdy mohou být pracovníci vystaveni nanočásticím v každé fázi produkce – od přijetí a skladování surových materiálů k balení a odesílání hotových výrobků, včetně možného transferu meziproductů. Mezi zdroje expozice lze řadit také emise způsobené čištěním a údržbou pracovišť a nakládání s odpadem.

Hlavní parametry, které ovlivňují úroveň expozice, jsou povaha nanomateriálů (prášek, tekutá suspenze, gel atd.) a jejich schopnost uvolňovat se, procesy, díky kterým

vznikají (mechanické procesy, tekutá fáze nebo metody plynové fáze), množství, se kterým se nakládá, celková doba expozice, resp. frekvence těchto prací. Expozice je významně snížena, pokud zaměstnanci během práce používají osobní ochranné pracovní prostředky (OOPP).

Příklady činností, při kterých dochází k nejvýznamnější expozici nanočásticím:

- vzorkování, vážení, suspenze v tekutinách a začleňování nanoprášků do organické a minerální matrice (formování aerosolů),
- míchání a vysoušení tekutých suspenzí obsahujících nanočástice (formování kapiček),
- plnění nebo vyprazdňování reakčních nádob,
- obrábění nanokompozitů: řezání, leštění, vrtání, atd.,
- balení, skladování a manipulace s produkty,
- čištění vybavení a pracovních ploch: čištění nádob, rukávových boxů, pracovních ploch, atd.,
- údržba vybavení a místností: demontáž nádob, výměna použitých filtrů, apod.,
- sběr, balení, skladování a transport odpadů,
- úniky nebo nehody: např. díra v reakční nádobě nebo uzavřený systém, atd.

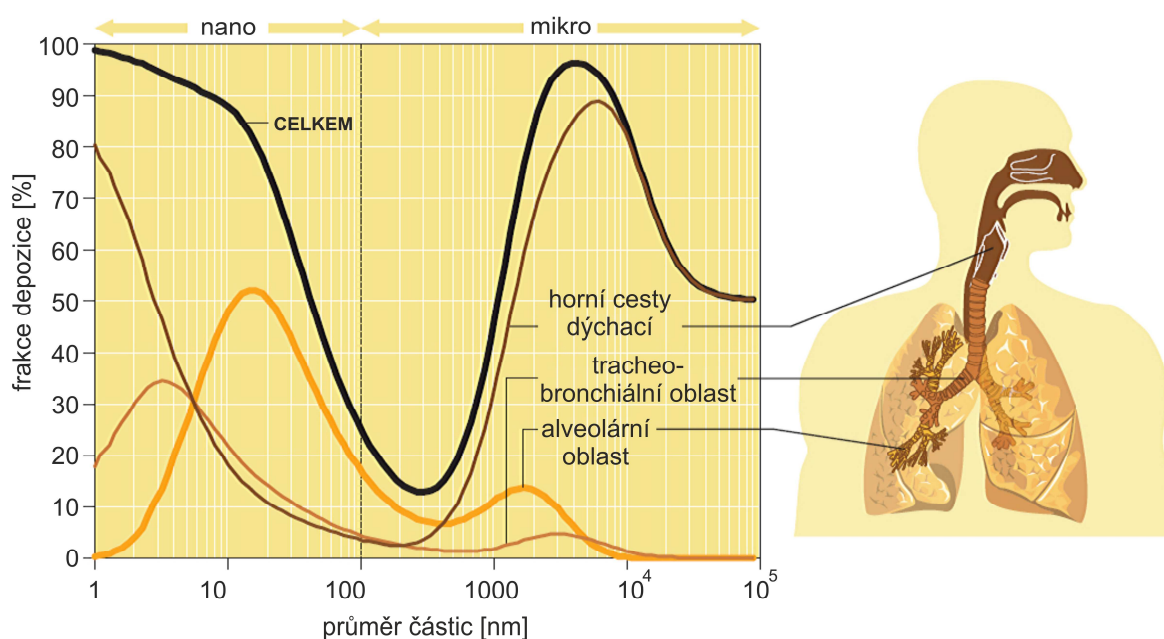
2.3.2 Příjem a depozice částic v dýchacím ústrojí

Vdechování nanočástic, tj. inhalační expozice, probíhá stejným způsobem, jako v případě plynů či par. Absorpce plícemi je velmi rychlá, protože jsou svou stavbou uzpůsobeny k efektivní výměně plynů mezi vdechovaným vzduchem a krví. Tomu odpovídá jak neobyčejně velká efektivní plocha, na které k výměně dochází (kolem 100 m²), tak stavba membrány plicních buněk, která umožňuje látkám překonávat tuto bariéru velmi rychle.

Celková expozice částicím z ovzduší závisí na velikosti vdechovaných částic, na jejich koncentraci, na dechové frekvenci exponované osoby a na tom, zda dýchá nosem

nebo ústy. Místo, kde se částice ukládají, anebo naopak množství opět vydechnutých částic, závisí na vlastnostech inhalovaných nanočástic, dýchacího ústrojí, na způsobu dýchání a řadě dalších faktorů.

Velikost částic je rozhodující pro jejich průnik a ukládání v dýchacím traktu. Částice větší než $10\text{ }\mu\text{m}$ jsou zachyceny v horních cestách dýchacích, odkud jsou částečně vykašlány či vysmrkány a částečně spolknuty, takže se stanou součástí expozice požitím. Částice hrubé frakce (o velikostech okolo $4\text{ až }10\text{ }\mu\text{m}$) se dostávají pod úroveň hrtanu do dolních cest dýchacích a částice o velikosti přibližně $2,5\text{ }\mu\text{m}$ pak snadno pronikají až do průdušek. Částice o velikosti mezi $1\text{ až }3\text{ }\mu\text{m}$ představují vážné riziko (zejména částice vláknitého tvaru), protože se v průduškách snadno usazují a setrvávají zde po dlouhou dobu, což může vyvolávat závažná onemocnění, včetně rakoviny plic (viz například azbest). Nejmenší částice o velikostech v řádech desítek až stovek nanometrů pak pronikají až do plicních sklípků, odkud mohou snadno pronikat spolu s plyny až do krevního oběhu. Frakce depozice, tj. procento částic podle jejich velikostí ukládajících se v jednotlivých částech dýchacího systému, zobrazuje obrázek 4.



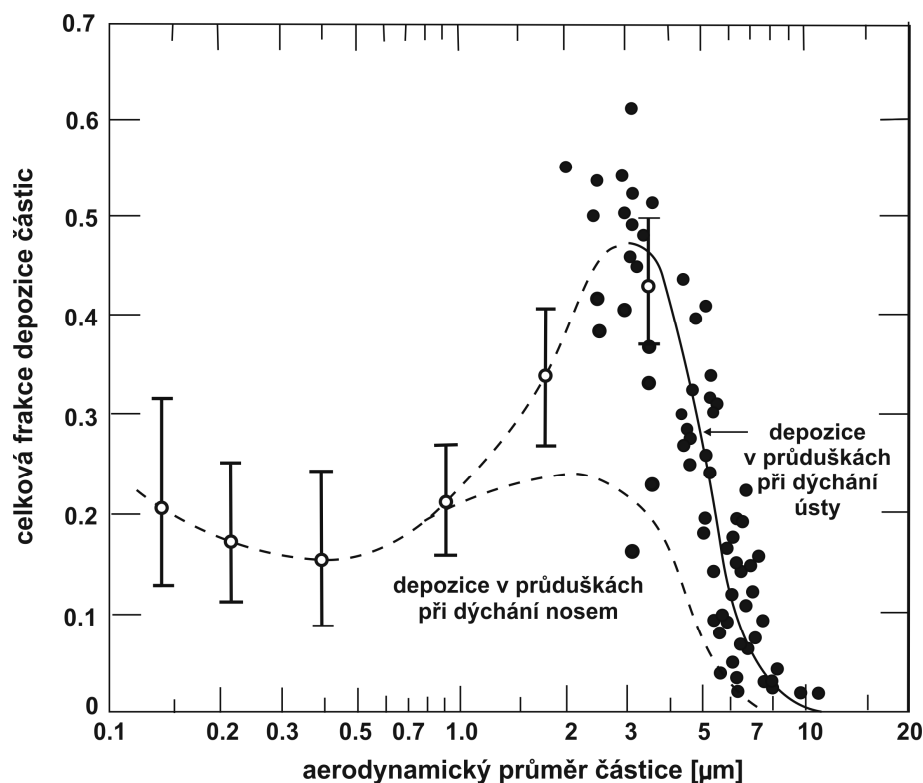
Obrázek 4: Celková a regionální depozice v dýchacím ústrojí člověka podle modelu ICRP-66 při lehké fyzické zátěži [8, 26].

Depozice částic v oblasti horních cest dýchacích je silně proměnlivá a záleží na několika faktorech, včetně toho, zda k dýchání slouží nos nebo ústa, na množství vzduchu

za časovou jednotku a na velikosti částic. Vzduch vdechovaný nosem je při svém průchodu přes spirálovité útvary v nosních cestách ohříván a zvlhčován. Největší částice jsou odstraňovány ze vzduchu usazováním a impakcí na nosních chloupkách a v ohybech dýchacích cest. Tyto částice se usazují na řasovém povrchu nosní dutiny a jsou odstraněny do hltanu a spolknuty do zažívacího traktu. Při dýchání ústy při vdechovaném množství $1,8 \text{ m}^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ ($30 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) je přibližně 20 % částic o průměru $5 \text{ }\mu\text{m}$ a 70 % částic o průměru $10 \text{ }\mu\text{m}$ usazeno ještě před tím, než vdechovaný vzduch dojde k hrtanu.

Tyto účinnosti se významně zvyšují se zvyšující se dechovou frekvencí. Může nastat výrazné míšení vdechovaného vzduchu s rezervním vzduchem v prvních několika částech tracheobronchiální oblasti a to kvůli turbulenci v těchto oblastech dýchacích cest. Toto míšení dopravuje částice z vdechovaného vzduchu do rezervního vzduchu a usnadňuje tak následující depozici submikrometrických částic v alveolární oblasti. Velmi malé částice, zvláště menší než 10 nm , mají zvýšenou schopnost depozice v tracheobronchiální oblasti kvůli svému rychlému Brownovu pohybu. Depozice ultrajemných částic je zde řízena jejich přenosem z vdechovaného vzduchu do rezervního vzduchu v tracheobronchiální oblasti, po kterém následuje usazování ze zachyceného rezervního vzduchu v alveolární oblasti. Následkem toho dosahuje alveolární depozice pro částice o velikostech 100 nm až $1 \text{ }\mu\text{m}$ mezi 10 % a 20 % podle velikosti [8, 26]. Menší částice se zde deponují však mnohem více (asi třetina všech částic menších než 100 nm).

Nanočástice se dobře zachytávají také v horních cestách dýchacích (až se 75 % účinností), zejména pak, dýchá-li člověk nosem. Významné rozdíly v účinku zachytu při dýchání ústy a nosem znázorňuje obrázek 5. Z něj vyplývá, že zejména pronikání částic o velikostech okolo $3 \text{ }\mu\text{m}$ do dolních cest dýchacích lze velmi účinně snížit dýcháním nosem. S určitou nadsázkou lze tedy konstatovat, že lidský nos je nejúčinnějším ochranným prostředkem bránícím pronikání částic mikronových i submikronových rozměrů do plic.



Obrázek 5: Frakce depozice částic různých velikostí v oblasti průdušek při dýchání ústy a nosem [26].

2.3.3 Translokace nanočástic z dýchacího ústrojí

Translokace vdechnutých nanočástic do krevního řečiště by mohla mít vliv na endoteliální funkci a podporovat vznik trombózy a jiných problémů oběhového systému, včetně zvýšené srážlivosti krve [1]. Tento jev byl prokázán na křečcích, ale informace vztahující se na člověka jsou stále nejednoznačné.

Epidemiologické studie na kardiovaskulární úrovni a studie na dobrovolnících prokázaly, že množství vdechnutých částic má přímý vliv na kardiovaskulární fyziologii se změnami srdečního rytmu a průměru tepen. Kromě toho některé epidemiologické studie [1] identifikovaly přímý vztah mezi expozicí nanočásticím a respiračními a kardiovaskulárními dopady. Kromě této translokace mohou částice z plic přecházet do nervového systému. Několik epidemiologických studií zjistilo vzájemná propojení a prokázalo, že zvýšené znečištění ovzduší jemnými částicemi pocházejícími převážně z emisí motorových vozidel vede ke zvýšené úmrtnosti jedinců s dýchacími a srdečními problémy [1]. Řízené klinické studie prováděné v laboratoři prokázaly depozici ultrajemných prachových částic po celém bronchiálním stromu doprovázenou

kardiovaskulárními problémy. Výzkumy prováděné na hornících z uhelných dolů vystavených ultrajemným částicím prokázaly usazování těchto částic v játrech a slezině [1]. Depozice byla vyšší u horníků, u nichž se vyskytovaly závažné problémy s dýcháním, z čehož vyplývá, že poškozené plíce umožňují snadnější průchod ultrajemných částic do oběhového systému. Některé nanočástice mohou procházet přes pulmonální bariéru, mohou se stát systémově přístupnými. Toxicita nanočástic pronikajících do různých orgánů není zcela známá [1].

2.3.4 Účinky nanočástic na dýchací ústrojí

Nedávný výzkum vedl ke zjištění, že žádné částice nejsou zcela inertní a že dokonce i nízké koncentrace nanočástic mohou mít negativní účinky na zdraví. Negativní zdravotní účinky nanočástic závisí na době zadržení v dýchacím ústrojí. Menší částice mají vyšší toxicitu než větší částice se stejným složením a krystalickou strukturou, a vytváří trvale silnější zánětlivou reakci v plicích [4, 49]. Menší nanočástice mají vzájemnou souvislost s negativními reakcemi, jako jsou oslabená makrofágní clearance, záněty, agregace částic a bujení epitelových buněk, s následnou fibrózou, rozedmou plic a výskytem nádorů. Příjem částic a potenciální zdravotní účinky mohou záviset na genetické náchylnosti a zdravotním stavu.

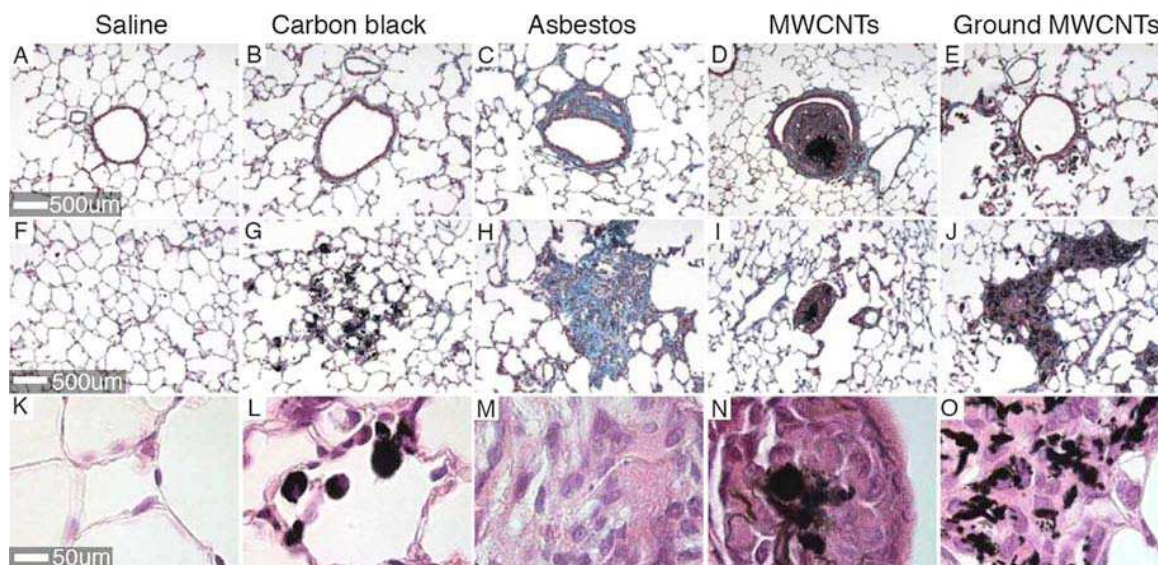
Vdechnuté nanočástice se zjevně dostávají do nervového systému prostřednictvím olfaktorických nervů anebo přes hematoencefalickou bariéru [57]. Nanočástice, které se dostanou do plic, jsou vypuzeny převážně prostřednictvím mukociliárního eskalátoru do trávicího traktu (a následně jsou vyloučeny ve výkalech), lymfatického systému a oběhových systémů [4]. Z lymfatických a oběhových systémů se nanočástice mohou rozšířit do orgánů, včetně ledvin, z nichž může dojít k jejich částečnému nebo úplnému vypuzení.

Experimenty také prokázaly, že inhalace nanočástic může mít vliv na obrannou schopnost imunitního systému bojovat s infekcemi [60]. Nanočástice různých složení mohou měnit přirozenou obrannou funkci makrofágů, přičemž mají vliv na jejich schopnost reagovat na infekce. Bylo zjištěno, že několik typů nanočástic (např. ZrO_2) zlepšuje působení některých virových receptorů, kdy jsou makrofágy vystaveny

nanočásticím, jež jsou hyperreaktivní na virové infekce, což vede k nadměrným zánětům. Na druhou stranu, expozice jiným nanočásticím (SiO_2 , TiO_2) vede ke snížení projevu některých jiných virových a bakteriálních receptorů, což má za následek nižší odolnost vůči určitým virům či bakteriím.

Z klinických a epidemiologických studií také vyplývá, že inhalace nanočástic a mikročástic může mít kardiovaskulární účinky [62]. Přestože existuje intuitivní vztah mezi inhalovanými nanočásticemi a negativními respiračními účinky, příčinná souvislost mezi nanočásticemi v plicích a kardiovaskulárními účinky není zcela zřejmá [53].

Negativní účinek vdechnutých nanočástic na plíce ovlivňuje také zatížení plic (které je dáno mírou uložení částic v plicích a jejich odstranění) a doba, po kterou se nanočástice zdržují v plicích [52, 57]. Například uhlíkové nanotrubičky se nedají z plic odstranit nebo jen velmi pomalu (81 % těchto částic bylo objeveno v plicích krys po 60 dnech) [48]. Trvalá přítomnost vdechnutých nanočástic v plicních sklípcích (viz obrázek 6), zejména těch s mutagenním potenciálem, zvyšuje riziko vzniku rakoviny plic [52].



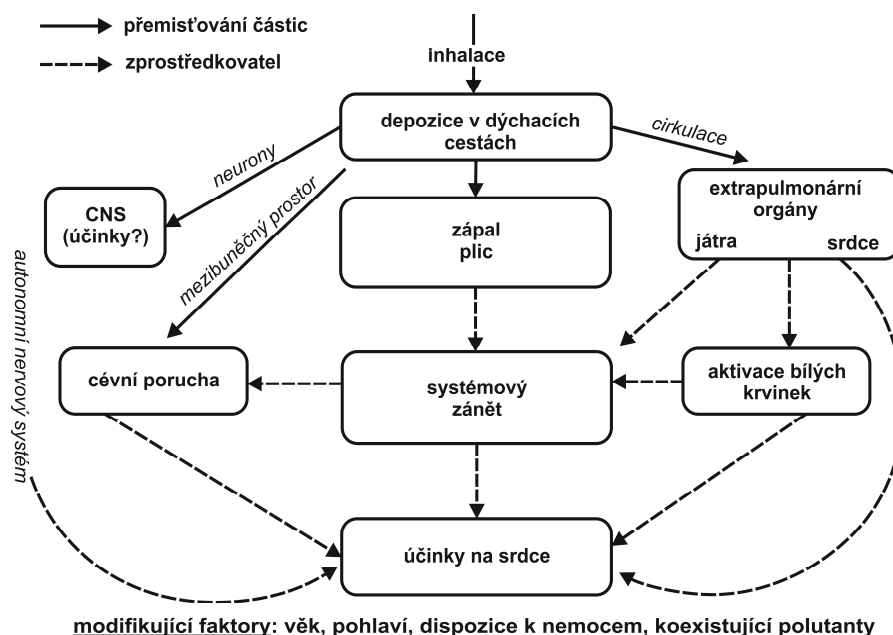
Obrázek 6: Snímky řezů plic krys, které byly vystaveny účinkům inhalovaných nanočástic: (b, g, l) saze; (c, h, m) azbesty; (d, i, n, resp. e, j, o) víceštěnné uhlíkové nanotrubičky; (a, f, k) částice NaCl generované z fyziologického roztoku [4].

2.3.5 Systémové účinky nanočástic

Možné systémové účinky nanočástic vyplývají z několika studií [1]. Někteří autoři uvádí, že jemné frakce znečišťujících částic s rozměry v řádu nanometrů přechází z plic přímo do krevního oběhu, mění viskozitu krve a jsou tak odpovědné za pozorované účinky [66]. Z jiných studií vyplývá, že slévárenská horečka, která se objevuje po akutní expozici, je rovněž spojena s nanočásticemi obsahujícími různé kovy (např. zinek nebo kadmium) vytvářenými během slévárenských a svářečských činností [67].

Pokud jsou částice reaktivní a vyskytují se v dostatečném množství, mohou aktivovat nebo ničit makrofágy či epitel a vytvářet zánětlivý mechanismus, který je patogenní pro fungování dýchacího ústrojí. V případě vysoké a opakované expozice plic aerosolům nemusí být přirozené obranné mechanismy již dostatečně účinné. V rámci svého modelu vysvětlili Faux et al. [68] způsob, jakým může přetížení špatně rozpustnými částicemi vytvářet volné oxidační radikály, vést k antioxidačnímu deficitu, tvorbě oxidačního stresu a vzniku zánětu. Následně je aktivována celá řada reakcí, které mohou vést ke vzniku nemocí z povolání dýchacích orgánů.

Ultrajemné částice a nanočástice pronikají do těla převážně inhalací. Oberdörster [63] předkládá souhrn účinků inhalace nanočástic. Translokované částice mohou kromě vlastních účinků způsobovat sekundární účinky díky toxickým látkám adsorbovaným na jejich povrchu. Obrázek 7 shrnuje uvedené potenciální účinky vdechnutých ultrajemných částic.



Obrázek 7: Potenciální účinky inhalovaných ultrajemných částic.

2.3.6 Onemocnění způsobená nanočásticemi

Díky své značné mobilitě se nanočástice po svém průniku do těla exponované osoby poměrně rychle translokují oběhovým a lymfatickým systémem do jakékoli tělesné tkáně či orgánu, stejně jako do nervové soustavy. Zde mohou způsobit nevratné poškození či mutace DNA. Doposud diagnostikovaná nejzávažnější onemocnění spojená s vdechnutými nanočásticemi jsou například astma, bronchitida, rozedma plic, rakovina plic a Parkinsonova a Alzheimerova choroba. Nanočástice pronikající trávicím ústrojím způsobují nejčastěji Crohnovou chorobou a rakovinou tlustého střeva. V oběhovém systému jsou nanočástice spojovány s výskytem arteriosklerózy, s krevními sraženinami, srdeční arytmií a dokonce i se zástavou srdce. Potenciální zdravotní důsledky expozice nanočásticím tedy rozhodně nelze podceňovat.

Nejčastějším plicním onemocněním jsou pneumokoniózy, které mohou být způsobovány vláknitými či nevláknitými aerosolovými částicemi a představují změnu plicní struktury vzniklou v důsledku nahromadění prachu v plicích. Kapacita plic se tak prudce snižuje a dané onemocnění může být i smrtelné. V některých případech mohou vláknité částice způsobovat i rakovinu plic. Expozice azbestovým vláknům může mít za následek rovněž vznik rakoviny pohrudnice [63, 65].

Také profesní astma může být způsobováno aerosoly. Bronchitida může vzniknout následkem nahromadění prachu v bronchiální oblasti. Tento stav může zablokovávat dýchací cesty a bronchitida je charakterizována silnou sekrecí slizu [63, 65]. Rozedma plic, často spojená s kouřením cigaret, je typická narušením funkce alveolárních stěn. Přímým důsledkem je, že výměna plynů se stane obtížnější, jelikož se snižuje aktivní povrch alveol.

Byla již prokázána také souvislost inhalační expozice se zvýšeným počtem výskytu infarktu myokardu [4] a to u profesionálních řidičů a dopravních policistů. Výzkumy prokázaly, že nanočástice pocházející ze silniční dopravy mohou aktivovat jednu nebo více signalizačních cest, které vyvolávají prozánětlivé, protrombotické a hemolytické reakce [32]. Bylo zjištěno, že variabilita srdeční frekvence byla významně spojena s naměřenými hodnotami znečištění. Epidemiologické studie provedené na strojvůdcích diesellových lokomotiv prokázaly souvislost mezi expozicemi výfukovým plynům ze vznětových motorů na pracovišti a výskytem rakoviny plic mezi těmito pracovníky [33].

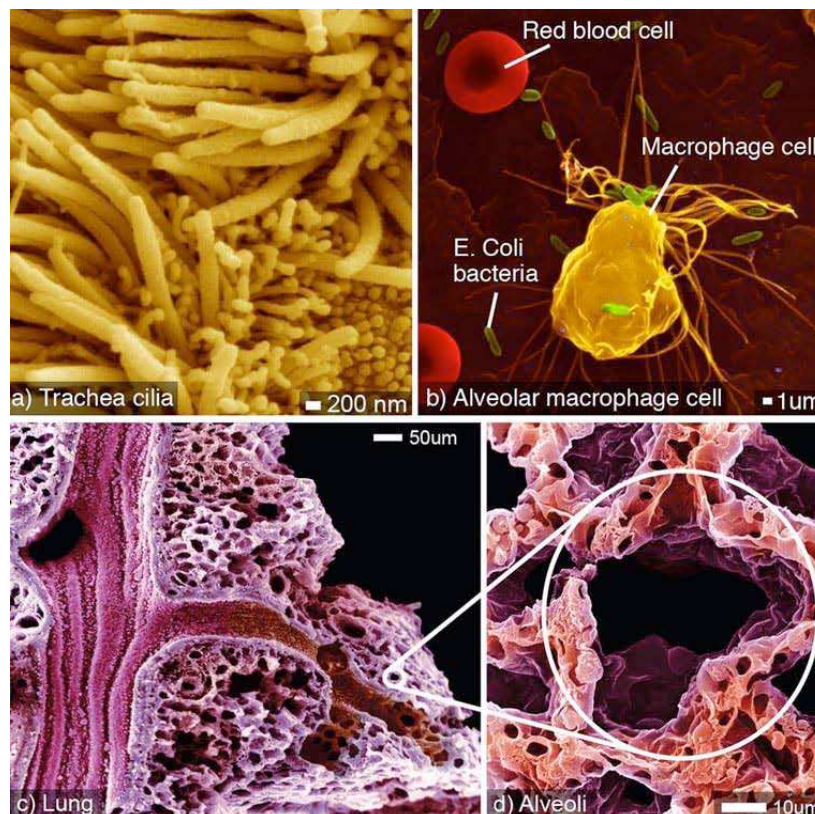
2.3.7 Obranné reakce organismu

V tělech všech organismů se jako odezva na přítomnost cizorodé látky uplatňují procesy, jakými jsou clearance, fagocytóza, pinocytóza, prolínání či adaptace.

Mukociliární clearance

V horních cestách dýchacích je clearance (transport a vylučování) částic prováděna převážně prostřednictvím mukociliárního eskalátoru [54]. Ten funguje tak, že membrány tracheobronchiální sliznice jsou pokryty řasinkovými buňkami, jež kmitají a posouvají zachycené částice směrem vzhůru. Po vdechnutí se nanočástice v dýchacím ústrojí dostávají nejprve do styku s obalovou tekutinou složenou s fosfolipidů a bílkovin [56]. Tento kontakt vede ke zvlhčení částic a jejich přemístění do epitelu vlivem povrchového napětí na rozhraní mezi tekutinou a vzduchem [57]. Při styku s buňkami epitelu jícnu je umožněna absorpce nanočástic těmito buňkami [58]. Řasinky průduškových epitelových buněk (obrázek 8 a) přesouvají krycí sliznici spolu s částicemi ven z plic do hltanu, což je proces, který vyžaduje většinou až několik hodin. Nanočástice, které jsou vyloučeny z plic prostřednictvím mukociliárního eskalátoru, přechází do trávicího ústrojí [4]. Za normálních okolností se jedná o účinný mechanismus, který odstraní částice, včetně těch ultrajemných,

během 24 hodin [61]. Vrstva sliznice obsahuje ochranné antioxidanty, které ale mohou být při vdechnutí velkého množství okysličujících látek vyčerpány [56].

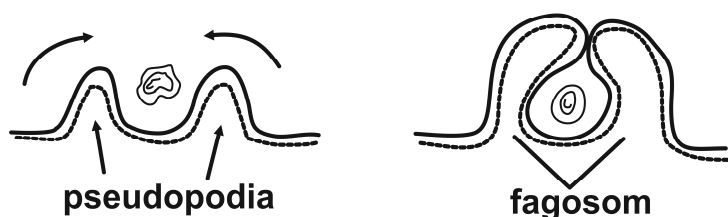


Obrázek 8: (a) obraz epitelu průdušnice, kde se nacházejí řasinkové buňky zajišťující mucociliární clearanci; (b) makrofág nacházející se na dásních pohlcující buňku *Escherichia coli*, vedle je červená krvinka; (c, d) plicní sklípek [4].

Fagocytóza a pasivní příjem

Do dolních cest dýchacích může proniknout částice menší než 10 μm [4]. Odstranění částic z plicních sklípků se děje převážně prostřednictvím makrofágní fagocytózy. Makrofágy jsou buňky, které působí jako prostředky transportu pro fyzické odstraňování částic z plicních sklípků do mukociliárního eskalátoru nebo přes alveolární epitel do lymfatických uzlin v plicích nebo do uzlin spojených s plícemi [57]. Pokud jsou plíce vystaveny dlouhotrvajícímu příjmu částic, jsou na pomoc povolány bílé krvinky z oběhového systému (neutrofily). Fagocyty zachytí a postupně chemicky rozloží patogenní mikroorganismy, poškozené buňky a inertní částice [59]. Kromě „profesionálních čističů“ – fagocytů (neutrofilů a monocytů/ makrofágů, viz obrázek 8 b) má fagocytickou

schopnost většina buněk. Hlavním rozdíl mezi schopností fagocytózy profesionálních a neprofesionálních fagocytů souvisí s přítomností vyhraněných receptorů schopných rozlišovat molekuly patřící mezi patogeny. Fagocytóza je velmi složitý mechanismus (viz obrázek 9) z důvodu různorodosti receptorů, jejíž pochopení vyžaduje důkladnou znalost chemických procesů na molekulární úrovni.



Obrázek 9: Schéma fagocytózy.

Účinnost fagocytózy ve velké míře závisí na formě a velikosti částice. Makrofágy jsou velmi účinné v rozsahu 1 μm až 3 μm , to znamená v případě mikročástic [1]. Makrofágy v dýchací soustavě nemohou účinně přijímat vlákna delší než 20 μm . Neúčinné přijetí ultrajemných částic prostřednictvím makrofágů může vést ke značnému nahromadění částic, pokud expozice trvá, a k větší interakci těchto částic s alveolárními epitelovými buňkami. Tento mechanismus alveolárního čištění není dokonalý, jelikož umožňuje malým nanočásticím proniknout alveolárním epitelem a dostat se do mezibuněčného prostoru. Z mezibuněčného prostoru mohou nanočástice vniknout do lymfatických a oběhových systémů a dostat se do jiných míst po celém těle [4].

Fagocytóza nastává v různých oblastech těla. Fagocyty mají různá jména podle míst, na kterých se nachází, např. alveolární makrofágy, slezinné makrofágy, atd. [55].

Adaptace vůči nanomateriálům

Z řady studií vyplývá, že předchozí expozice nižším koncentracím nanočástic nebo kratší doba expozice vyvolávají fagocytickou aktivitu buněk. Naopak vysoké koncentrace nanočástic tuto aktivitu oslabují [4]. V důsledku toho se prostřednictvím několika předchozích krátkých expozic stejným nanomateriálům výrazně snižuje vznik zánětu plic [50].

2.4 Hodnocení rizik spojených s nanomateriály

2.4.1 Charakteristiky vnitřního ovzduší a zdroje částic

Složení vnitřního ovzduší je jen výjimečně neměnné, protože obsah jednotlivých kontaminantů se neustále mění působením zdrojů, chováním lidí, větráním, vnějšími i vnitřními povětrnostními podmínkami, chemickými reakcemi a možnými ztrátami (např. sorpcí povrchem a zařízením místností). S ohledem na blízkost zdrojů těchto látek a receptorů zasluhuje expozice lidí vnitřním prostředím zvláštní pozornost. Složení vnitřního ovzduší se může dále měnit uvnitř místností i mezi jednotlivými místnostmi a může být proměnlivější než venkovní ovzduší obklopující danou budovu.

K primárním zdrojům suspendovaných částic a aerosolů ve vnitřním prostředí patří kromě výrobních procesů také vytápění, mikrobiologické faktory (spóry hub, bakterie, roztoči, pyly), zvířata, lidé (částičky kůže, vlasy, prach z oděvu) a jejich činnosti (včetně kouření). Sekundárními zdroji je pak víření usazeného prachu, resuspenze, otěry ze stavebních materiálů, transport z venkovního prostředí či okolí (větrání, ventilace a netěsnosti) [69].

Zkušenosti ukazují, a nasvědčují tomu i existující literární podklady, že koncentrace suspendovaných částic frakce PM_{10} ve vnitřním ovzduší obytných prostor se v průměru pohybují okolo $50 \mu g \cdot m^{-3}$ a ani ve vysoce exponovaných prostorách nepřekročí $1 mg \cdot m^{-3}$. Vzhledem k tomu, že literární podklady zároveň uvádějí, že poměrné zastoupení frakce $PM_{2,5}$ ve frakci PM_{10} se pohybuje okolo 0,9, lze očekávat, že ani koncentrace suspendovaných částic frakce $PM_{2,5}$ toto rozpětí hodnot ve vnitřním prostředí nepřekročí [69]. Tato data jsou však charakteristická pro obytné prostory a neplatí pro prostředí pracovní (výrobní sféra).

Pečlivá příprava plánu odběru vzorků a celého měření má tedy obzvláštní význam, protože výsledky tohoto měření mohou mít dalekosáhlé důsledky (např. s ohledem na potřebu nápravných opatření nebo při hodnocení výsledku provedených opatření). Zvolená strategie měření či odběru vzorků tak musí odrážet nejen primární cíl měření, ale především zohledňovat charakter uvažovaných zdrojů částic.

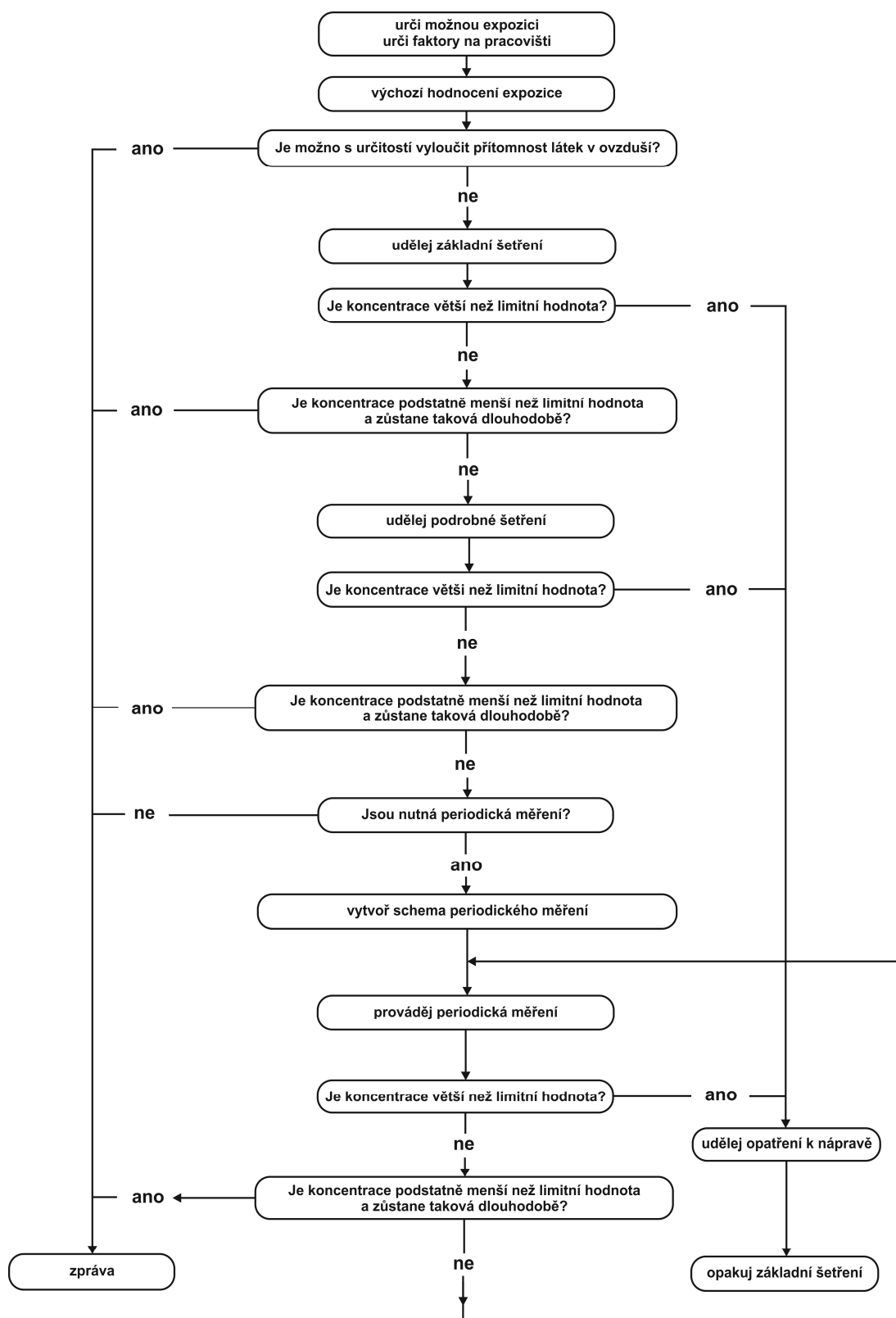
2.4.2 Základní strategie pro odhad expozice

Expozice je událost, při které nastává kontakt člověka s kontaminantem přítomným v okolním prostředí, jež má specifickou koncentraci během časového intervalu, během kterého k tomuto kontaktu dochází. Jednotkou popisující expozici je koncentrace násobená časem; expozici lze vyjádřit také expoziční dávkou, kterou za daných podmínek a za daný časový úsek obdrží exponovaná osoba.

V pracovním prostředí se můžeme setkávat s celou řadou kontaminantů, jejichž emise jsou přirozenými důsledky prováděných průmyslových operací. Přitom každý krok výrobního procesu může probíhat za různých podmínek (např. výroba v dávkách nebo kontinuální proces, teplota, tlak) a činitelů (např. široký výběr chemických látek); na každém z těchto kroků mohou být rozdílné pracovní činnosti, což sebou přináší různé podmínky expozice. Velký vliv mají také vzdálenost od zdrojů emisí a fyzikální parametry jako např. frekvence uvolňování škodlivin, proudění vzduchu, kolísání meteorologických podmínek. Všechny tyto skutečnosti vysvětlují, proč se obecně pozorují rychlé změny koncentrace znečišťující látky nebo velké rozdíly i v malých vzdálenostech: rozhodující vliv mají místo a okamžik měření a délka odběru vzorků ovzduší.

Tyto skutečnosti mohou značně omezovat kvalitu měření, takže ne vždy lze získat dostatečný obraz o skutečné variabilitě jednotlivých charakteristik expozice [70]. Přitom ale odhad expozice musí být vždy maximálně reprezentativní, což v praxi s ohledem na řadu omezení, se kterými se potýkáme, představuje náročnou úlohu. Kromě vlastního měření je tedy nezbytné na pracovištích shromažďovat také řadu doplňkových informací. V rámci stanovení expozice je třeba popsat i posuzovanou pracovní činnost a pracoviště.

Při odhadu expozice se obvykle postupuje podle harmonogramu stanoveným normou ČSN EN 689 (viz obrázek 10).



Obrázek 10: Postupové schéma pro odhad expozice [70].

2.4.3 Výběr pracovníků pro stanovení expozice

V praxi není možné stanovit jediný postup vhodný pro výběr pracovníků pro stanovení expozice. Proto se postupuje tak, aby výběr vzorku zkoumaných osob byl maximálně objektivní a věrohodně popisoval expozici sledované agens. Jednou z možností je vybrat pracovníky náhodně z celého exponovaného vzorku. To však z hlediska statistiky vyžaduje výběr velkého počtu pracovníků, což bývá málo kdy možné. Při použití tohoto přístupu také hrozí, že budou opominuty malé skupinky vysoce exponovaných osob. Přednost má mít proto takový postup, kdy se exponovaná populace rozdělí do skupin homogenních podle expozice. Variační rozpětí úrovní expozice je menší pro dobře definované skupiny než pro celý základní soubor exponovaných pracovníků. Jestliže skupina pracovníků provádí na tomtéž místě stejné nebo podobné práce a má podobné expozice, může být výběr pracovníka uvnitř skupiny reprezentativní pro celou tuto skupinu.

Praktický význam rozdělení pracovníků do skupin spočívá v tom, že je možno soustředit prostředky na ty skupiny pracovníků, kde je expozice největší. Pečlivým kritickým studiem pracovních činností a zkoumáním předběžných údajů z měření vzorků ovzduší je třeba ověřit, zda byly skupiny pracovníků správně vybrány. I uvnitř homogenní skupiny se bude stále projevovat jak náhodné, tak i systematické kolísání expozice. Pro posouzení homogeneity vytvořených skupin je nepostradatelný profesionální odborný úsudek. Je však možné řídit se praktickou zkušeností, podle které je třeba znovu podrobně prozkoumat příslušné pracovní faktory s cílem stanovit, zda byl předpoklad homogeneity správný, pokud je jednotlivá expozice menší než polovina nebo větší než dvojnásobek aritmetického průměru expozic.

Na profesionálním odborném úsudku rovněž závisí rozhodnutí o rozsahu výběru pracovníků pro měření expozice, zejména jsou-li vytvořené skupiny malé. Platí obecné pravidlo, že ze správně vybraných homogenních skupin je třeba do výběru pracovníků pro měření expozice vybrat aspoň jednoho z každých deseti pracovníků.

Jak často se budou vzorky ovzduší odebírat a jaký bude počet členů jednotlivých skupin zařazených do výběru pro měření expozice, záleží na tom, jak přesné musí být odhady parametrů rozdělení, jako je průměr a rozptyl, o kolik je koncentrace chemické látky v ovzduší během expozice menší než limitní hodnota, a dále na četnosti nejčastějších

úrovní koncentrace chemické látky v ovzduší během expozice a na vlastnostech chemických látek. Je-li aritmetický průměr koncentrací chemické látky během expozic blízko poloviny limitní hodnoty, potom je pravděpodobné, že některé výsledky tuto hodnotu překročí.

2.4.4 Odhad závažnosti expozice

Pro odhad závažnosti expozice aerosolovým částicím ve vnitřních prostorách budov lze použít jednoduchý postup definovaný v normě ČSN EN 689 založený na prostém podílu hodnoty průměrné celosměnové koncentrace (PCK) a limitní hodnoty pro danou látku (velikostní frakci aerosolů) (LH). Průměrná celosměnová koncentrace poskytuje reprezentativní popis situace expozice za normálních provozních podmínek, a je definována jako osmihodinová časově vážená koncentrace dané látky v ovzduší.

Uvedený postup byl navržen pro rychlé a formální hodnocení expozice pracovníků chemickým látkám v ovzduší a nelze jej tedy použít jako jediný hodnotící přístup, nýbrž pouze jako orientační hodnocení. Navíc, jak již bylo zdůrazněno výše, odhad toxických účinků na základě znalosti dávky coby hmotnostní veličiny, není v případě nanočástic příliš validní. Přesto je ale tento přístup možno použít pro orientační screeningové hodnocení kontaminace pracovního ovzduší aerosoly.

Výpočet se provádí podle rovnice (1):

$$I = \frac{PCK}{LH} \quad (1)$$

Hodnoty indexu I umožňují vyvozovat následující závěry:

- Je-li index pro první směnu $I \leq 0,1$, je koncentrace během expozice pod limitní hodnotou. Je-li navíc možno věrohodně prokázat, že i v budoucnosti bude tato hodnota reprezentativní pro dlouhodobé podmínky na pracovišti, je možno pozdější periodická měření vypustit.
- Je-li každý jednotlivý index nejméně ve třech různých směnách $I \leq 0,25$, je koncentrace během expozice pod limitní hodnotou. Je-li navíc možno věrohodně prokázat, že i v budoucnosti bude tato hodnota reprezentativní pro dlouhodobé podmínky na pracovišti, je možno pozdější periodická měření vypustit.

- Jsou-li indexy nejméně ve třech různých směších $I \leq 1$, a geometrický průměr všech měření je $\leq 0,5$, je koncentrace během expozice pod limitní hodnotou.
- Je-li index $I > 1$, koncentrace během expozice je nad limitní hodnotou a je nutné provést podrobnější hodnocení expozice.

Chceme-li využít výše uvedený postup pro orientační hodnocení expozice aerosolům, musíme vycházet z limitních koncentrací pro jednotlivé prachy, resp. frakce $PM_{2,5}$ a PM_{10} , které jsou stanoveny pro pracovní ovzduší v Příloze 3 nařízení vlády č. 361/2007 Sb. (v tomto případě $LH = PEL_c$) a pro vnitřní prostory staveb vyhláškou č. 6/2003 Sb. (viz tabulka 1).

Tabulka 1: Limitní hodnoty (LH) pro vybrané prachy (aerosoly) [72, 73].

Ovzduší ve vnitřních prostředích budov [$mg.m^{-3}$]	
frakce PM_{10}	0,15
frakce $PM_{2,5}$	0,08
Pracovní ovzduší [$mg.m^{-3}$]	
dinas grafit prach černouhelných dolů koks slída talek ostatní křemičitany (s výjimkou azbestu) šamot horninové prachy slévárenský prach baryt cement čedič tavený dolomit železo a jeho slitiny hliník a jeho oxidy (s výjimkou gama Al_2O_3) hnědé uhlí a lignit magnezit ocelářská struska ledek amonný	10,0

Tabulka 1: Limitní hodnoty (LH) pro vybrané prachy (aerosoly) [72, 73] – pokračování.

Pracovní ovzduší [mg.m ⁻³]	
oxidy železa popílek prach z umělého brusiva (karborundum, elektrit) půdní prachy sádra siderit škvára vápenec, mramor vysokopeční struska	10,0
amorfnní SiO ₂	4,0
svářečské dýmy	5,0
duičnan sodný	6,0
siřičitan vápenatý	5,0
chrom	5,0
bentonit	6,0
saze	2,0
bavlna len konopí hedvábí	2,0
sisal juta	6,0
syntetická vlákna textilní	4,0
peří	4,0
vlna srst ostatní živočišné prachy	6,0
mouka tabák čaj káva zelená koření	4,0
prach obilní ostatní rostlinné prachy	6,0
toxická a výrazně senzibilizují (exotická) dřeva	1,0
tvrdá (karcinogenní a senzibilizující) dřeva	2,0

Tabulka 1: Limitní hodnoty (LH) pro vybrané prachy (aerosoly) [72, 73] – pokračování.

Pracovní ovzduší [mg.m ⁻³]	
ostatní (nesenzibilizující a nekarcinogenní) dřeva	5,0
fenolformaldehydové pryskyřice polyakrylátové pryskyřice polyesterové pryskyřice polyvinylchlorid (PVC) polyethylen (PE) polypropylen (PP) polystyren (PS) sklolamináty ostatní polymerní materiály	5,0
prach z broušení pneumatik, guma	3,0
epoxidové pryskyřice	2,0
papír	6,0
škrob	4,0
kyselina citronová	4,0
umělá minerální vlákna (vlákna všech rozměrů)	4,0

2.4.5 Výpočet expoziční dávky

Pro obecné určení expoziční dávky se používá výpočet hodnoty chronického denního příjmu. Pro inhalační cestu vstupu platí následující obecný vztah (2):

$$CDI = \frac{EC \times IR}{BW} = \frac{C_i \times IR \times ET \times EF \times ED}{BW \times AT} \quad (2)$$

kde EC je expoziční koncentrace, C_i je koncentrace kontaminantu ve vzduchu [mg.m⁻³], IR je dechové množství [m³.hod⁻¹], ET je doba expozice [hod.den⁻¹], EF je frekvence expozice [den.rok⁻¹], ED je trvání expozice [rok], BW je hmotnost exponovaného jedince [kg], AT je zprůměrovaná doba expozice [den].

Výše uvedený vztah nám však kromě kvantitativního určení množství přijaté agens za časovou jednotku nesděljuje žádnou další informaci, neboť neuvažuje žádné toxikokinetické mechanismy (např. množství částice deponovaných v dýchacím ústrojí). Proto jej nelze pro charakterizaci možného ohrožení exponované osoby nebezpečí použít. Hodnocení závažnosti expozice je tak nutné provádět jinými způsoby, jako například:

- výpočtem z referenčních hodnot (například RfC nebo RfD),
- výpočtem z předvídatelného rizika rakoviny pro inhalační expozici (IUR).

Oba tyto přístupy vycházejí z metodik U.S. EPA a vlastní hodnoty RfD (referenční dávka) a RfC (referenční koncentrace) jsou dostupné například v databázi IRIS. Jedná se však o značně obecné metody, které lze použít pouze pro odhad, zda za daných podmínek existuje reálné nebezpečí či nikoli. V praxi se proto používají modely srovnávací, využívající hodnocení poměrů hodnot vybraných fyziologických parametrů u testovaného zvířete a člověka. Jedním z takových parametrů je $RDDR$ (Regional Deposited Dose Ratio), což je poměr deponovaného množství, jež závisí na povaze kontaminantu a na cílovém místě, kde nastává toxický účinek dané látky [77]. Pro částice se $RDDR$ počítá z minutového respiračního objemu, plochy povrchu dané části dýchacího systému, frakce depozice v dané části dýchacího systému, tělesné hmotnosti exponované osoby a z hmotnostní koncentrace aerosolu, který je inhalován (viz rovnice (3)) [77].

$$RDDR_r = \frac{\left(10^{-6} \times C_i \times \frac{V_e}{SA_r} \times F_r\right)_{zvíře}}{\left(10^{-6} \times C_i \times \frac{V_e}{SA_r} \times F_r\right)_{člověk}} = \frac{\left(10^{-6} \times C_i \times V_e \times F_r\right)_{zvíře}}{\left(10^{-6} \times C_i \times V_e \times F_r\right)_{člověk}} \times \frac{(NF)_{člověk}}{(NF)_{zvíře}} \quad (3)$$

kde V_e je frekvence dýchání [$m^3 \cdot min^{-1}$], F_r frakce depozice částic v dané oblasti dýchacího systému (r) a SA_r plocha povrchu oblasti [m^2], kde nastává pozorovaný účinek, C_i koncentrace aerosolu v ovzduší [$mg \cdot m^{-3}$], NF je normalizační faktor pro člověka, resp. experimentální zvíře.

Komentář 1: výše uvedená rovnice je validní pro kulové částice větší než 500 nm. Neměla by být tedy použita pro částice vláknitého tvaru nebo částice menší než 500 nanometrů.

Komentář 2: $(SA_r)_{člověk}$ pro extrathorakální oblast činí 200 cm²; pro tracheobronchiální oblast 3200 cm² a pro pulmonální (plicní) oblast 54 m²; $(SA_r)_{krysa}$ pro extrathorakální oblast činí 15 cm²; pro tracheobronchiální oblast 22,5 cm² a pro pulmonální oblast 0,34 m².

Komentář 3: Výše uvedené rovnice pro výpočet frakce depozice se vztahují pouze k monodisperznímu aerosolu. Pakliže máme aerosol polydisperzní, je nutné výpočet provádět jako integrál přes celou velikostní distribuci [76].

Při odhadu expoziční dávky je nutno zohlednit také skutečnost, že se částice mohou uvnitř dýchacího ústrojí rozpouštět nebo se účastnit chemických reakcí. Standardní rovnice používané pro odhad frakce depozice jsou však založeny na předpokladech, že částice jsou nerozpustné, nehygroskopické, bezprostředně chemicky nereagují, a že 100 % z deponovaného množství částic zůstává v dýchacím ústrojí (tj. neuplatňuje se mechanismus clearance) [77]. Hodnoty frekvence dýchání V_e shrnuje tabulka 2.

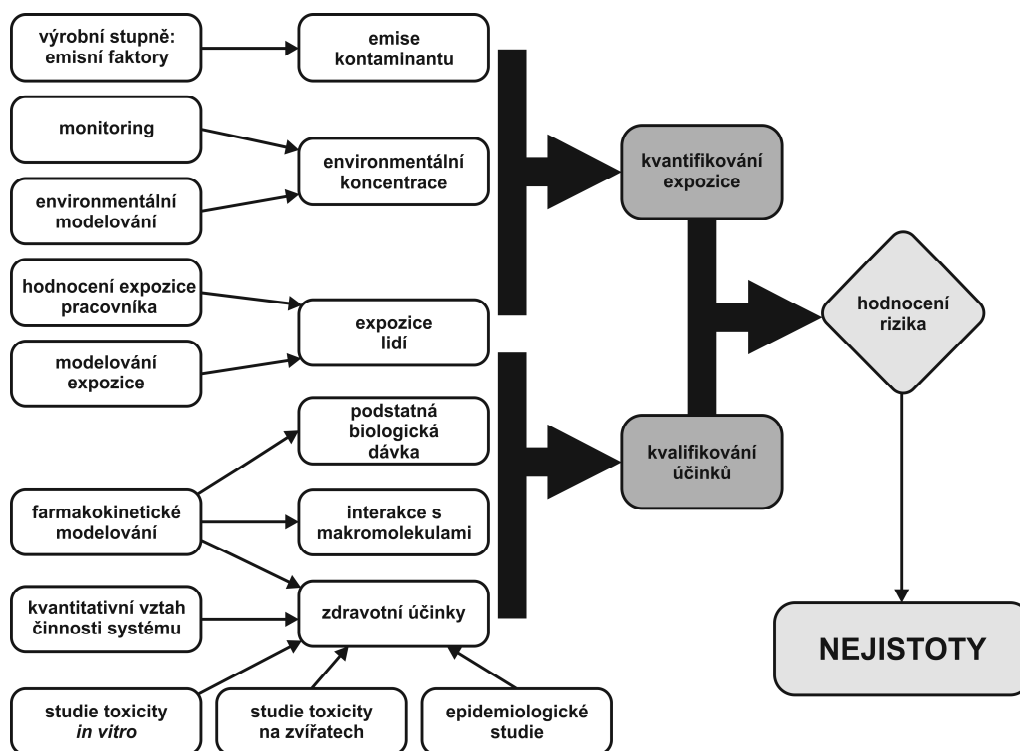
Tabulka 2: Orientační hodnoty frekvence dýchání pro různé činnosti.

Činnost	Celková V_e [m ³ .min ⁻¹]
Těžká fyzická zátěž (muž)	0,0500
Těžká fyzická zátěž (žena)	0,0450
Lehká fyzická zátěž (muž)	0,0250
Lehká fyzická zátěž (žena)	0,0208
Chůze (muž)	0,0175
Sezení (muž)	0,0154
Sezení (žena)	0,0126
Chlapec (15 let)	0,0140
Dívka (15 let)	0,0109
Dítě (10 let)	0,0106
Dítě (5 let)	0,0061
Dítě (1 rok)	0,0036
Kojenec (3 měsíce)	0,0020

2.4.6 Posouzení pracovních rizik

Zákoník práce ukládá zaměstnavateli povinnost zajistit bezpečnost a ochranu zdraví zaměstnanců při práci s ohledem na rizika možného ohrožení jejich života a zdraví, která se týkají výkonu práce. Za tímto účelem je povinen soustavně vyhledávat nebezpečné činitele a procesy pracovního prostředí a pracovních podmínek, zjišťovat jejich příčiny a zdroje s cílem objektivně vyhodnotit všechna rizika.

Bohužel, v současnosti existuje jen několik obecných přístupů, které lze využít pro hodnocení rizik spojených s expozicí nanočásticím na pracovištích. Některé se opírají o klasické postupy používané při analýze a hodnocení rizik souvisejících s expozicí nebezpečným látkám [75] (viz obrázek 11), jiné naopak zavádějí přístupy zcela nové, které jsou však s ohledem na nedostatek potřebných informací pouze orientační [70, 71, 74, 75]. V tomto ohledu hrají velkou roli tzv. nejistoty, tj. informace kusé, zatížené kvalitativní či kvantitativní chybou, jejíž velikost či význam nejsme schopni určit.



Obrázek 11: Informace potřebné pro hodnocení rizik při expozici nanočásticím a jejich vzájemné vazby [75].

Vzhledem k mnoha nejistotám, které jsou nanomateriálům vlastní a při snaze o jejich vyčerpávající popis a charakterizaci, je uplatnění „konvenčního“ přístupu pro management rizik nesmírně obtížné. Proto se postupně zavádějí tzv. Control Banding metody (CB), které jsou používány k posouzení expozice v případě, kdy nejsou definovány limitní expoziční hodnoty. Control Banding se tak stává nástrojem nikoliv pro hodnocení rizika, nýbrž pro jeho řízení, přičemž bere v úvahu nejistoty týkající se údajů o toxicitě daných nanomateriálů. Control Banding byl původně vyvinut ve farmaceutickém průmyslu za účelem systémového přístupu při zajišťování bezpečnosti pracovníků zapojených do procesů využívajících produkty, o kterých nebyly známy bližší informace o jejich toxicitě. Vychází však ze stávajících informací dostupných z literatury a opírá se o řadu známých skutečností a předpokladů.

Existuje několik návodů pro Control Banding, z nichž nejcitovanější jsou přístupy Mezinárodní organizace práce (ILO), francouzské agentury ANSES a australského úřadu Workplace Health and Safety Queensland. Nejčastěji doporučovaným nástrojem je metoda ILO, a proto byla použita pro účely této práce. Podle tohoto přístupu jsou pracoviště zařazovány podle závažnosti expozice do 5 skupin (skupiny nebezpečí A až E). Toto rozdělení se provádí podle nebezpečných vlastností používaných nanomateriálů, přičemž ke každé skupině je přiřazena příslušná priorita pro zavedení preventivních opatření, a to podle množství nanomateriálu, s nímž je na pracovišti nakládáno (viz tabulka 3). Bohužel, není doposud stanoveno, jaká kritéria budou použita pro zařazování pracovišť z hlediska prašnosti a množství nanomateriálů a proto se vychází z kvalitativního subjektivního odhadu [82].

Tabulka 3: Matice pro určení závažnosti ohrožení podle míry prašnosti a množství nanomateriálu na pracovišti [82].

Množství nanomateriálu	Nízká prašnost	Střední prašnost	Vysoká prašnost
Skupina nebezpečí A			
Malé	1	1	1
Střední	1	1	2
Vysoké	1	2	2
Skupina nebezpečí B			
Malé	1	1	1
Střední	1	2	2
Vysoké	1	3	3
Skupina nebezpečí C			
Malé	1	1	2
Střední	2	3	3
Vysoké	2	4	4
Skupina nebezpečí D			
Malé	2	2	3
Střední	3	4	4
Vysoké	3	4	4
Skupina nebezpečí E			
4 (pro všechny látky spadající do skupiny nebezpečí E)			

Výstupem uvedeného přístupu je definování prioritních preventivních/ bezpečnostních opatření, která by měla být zavedena pro jednotlivé kategorie závažnosti ohrožení:

Výměna vzduchu, odsávání, ventilace	1
Měření, organizační opatření, OOPP	2
Bariéry, ochranné prvky proti šíření emisí + OOPP	3
Specializované postupy, kombinace opatření	4

2.4.7 Způsoby měření kontaminace pracovního ovzduší nanočásticemi

Pro měření suspendovaných částic (prašnost) ve vnitřním prostředí lze v současnosti využít dva základní postupy [69]:

- nepřímá gravimetrická stanovení po zachytu částic aerosolu na filtru;
- přímé přístrojové kontinuální postupy.

Na rozdíl od prašnosti ale pro charakterizaci pracovní expozice nanočásticím neexistuje v současnosti žádná dohoda na technice měření. Z tohoto důvodu se obecně doporučuje použít strategii založenou na měřeních, která charakterizují různé komplementární parametry nanoaerosolů. V praxi to zahrnuje určení nejen povrchu, počtu a hmotnostní koncentrace částic, ale také určení velikostní distribuce, tvaru, chemického složení a krystalické struktury částic, apod. Takto komplexní měření je ale dostupné jen výjimečně a takřka výlučně jen pro specializované (a finančně nákladné) expertizy. Z tohoto důvodu se v praxi používají techniky umožňující charakterizovat jen vybrané parametry nanoaerosolů, využívající některé z těchto fyzikálních principů:

- urychlení částic v proudu vzduchu,
- difúzi částic v prostředí,
- foretické jevy,
- kondenzaci par na částicích,
- pohyblivosti (nabitých) částic v elektrickém poli,
- optických vlastností měřených částic.

Veškerá dostupná zařízení lze dle charakteru měření rozdělit do dvou kategorií: takzvané „integrální“ techniky, které nepřinášejí žádnou specifickou informaci o velikosti částic a metody „detekce částic“, které umožňují získávat klíčové informace o velikostní distribuci. Pro každou z těchto dvou kategorií existují nástroje, které fungují v reálném čase (měřicí aparatury; online metody) anebo ty, které vyžadují následné zpracování dat (odběrová zařízení; offline metody).

Při měření **hmotnostní koncentrace** částic je důležité přinejmenším umět separovat alveolární frakci nebo ještě lépe submikrometrickou frakci od zbytku aerosolu. Tato separace může být provedena pomocí vhodných selektorů s nastavitelnou velikostí, umístěných protisměrně ke sběrnému systému (např. filtr) nebo pomocí detekčního zařízení pro měření v reálném čase. Alternativou je použití kaskádových impaktorů umožňujících měření frakcí menších než 100 nanometrů. K měření **koncentrace počtu** částic lze použít kondenzační čítače částic. Rozmezí tohoto měření obvykle představuje hodnoty od několika nanometrů do přibližně 1 mikrometru. K měření **distribuce velikosti** částic existuje několik nástrojů, zahrnujících průměry v rozmezí od několika nanometrů do 10 mikrometrů. Liší se ve fyzikálním principu, na kterém pracují, a následně i ekvivalentním průměrem částic, který měří. Z měřených velikostních distribucí je možné spočítat rozdílné koncentrace prognózou o velikosti částic, jejich hustotě (tzv. gravimetrický faktor) atd. Je však třeba dbát opatrnosti při interpretaci dat tímto způsobem, protože platnost takovýchto domněnek je v nanoměřítku značně omezena (většina nanočástic má porézní strukturu, takže uplatnit do výpočtů hustotu materiálu tvořícího nanočástici, aby validní fyzikální veličinu, nelze – většina submikronových částic tvořících indoor aerosoly má střední hustotu 1,3 až 1,6 g.cm⁻³ a to nezávisle na tom, jaký materiál je tvoří).

Dlužno přiznat, že většina přístrojů umožňujících výše uvedená měření je náročná na obsluhu, objemná, drahá a imobilní. Proto byly vyvinuty jejich jednodušší verze, které se díky svým malým rozměrům, nízké hmotnosti, vlastnímu zdroji energie (baterie) a jednoduché obsluze, hodí pro měření v terénu. Tyto přístroje obvykle pro měření využívají optických principů detekce a poskytují informaci o počtu částic, hmotnostní koncentraci a distribuci povrchu měřených částic v daném aerosolu. Nepodávají však žádnou informaci o chemické povaze ani o tvaru částic, které mohou být klíčové pro odhad jejich toxicity. Provede-li se však během měření také odběr částic na filtry, lze tuto informaci později získat pomocí fyzikálně–chemických analýz (např. elektronová mikroskopie, elektronová mikrosonda atd.).

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Základní požadavky měření

Pro veškerá měření v pracovním prostředí platí, že musí být prováděna tak, aby byla maximálně reprezentativní s ohledem na charakteristiky pracoviště a možné expozice zaměstnanců. Jelikož se na pracovišti řada těchto faktorů v průběhu směny mění, zaměstnanci se po pracovišti pohybují apod., není snadné definovat optimální umístění odběrové/měřicí aparatury pro získání reprezentativního vzorku. Ve velkých halách je tak často zapotřebí rozmístit několik odběrových zařízení pokrývajících prostorovou a výškovou variabilitu [69]. Společně s časově vázanými změnami koncentrace sledovaných kontaminantů je třeba uvažovat i jejich prostorové změny, které mohou posloužit k tvorbě emisních map [80].

Vyžadované parametry použitých přístrojových metod jsou stanoveny Metodickým návodem hlavního hygienika ČR čj. OVZ-32.0-08.3.07/8559 [69] následovně:

- měřicí rozsah od $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (platí pro frakce PM_{10});
- mez stanovitelnosti od $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (platí pro frakce PM_{10});
- nejistota metody do 4 % měřicího rozsahu (mikrogravimetrické a spektrometrické postupy); do 10 % měřicího rozsahu (čítače částic);
- minimální integrační interval 30 minut;
- možnost nastavení standardních podmínek (20°C ; 101,325 kPa) pro přepočet odebraného objemu vzorku vzduchu;
- možnost nastavení dalších integračních intervalů;
- možnost archivace nebo přenosu základních měřených hodnot v definovaném tvaru;
- možnost interní a externí kontroly stavu přístroje včetně návaznosti přístroje dané pravidelnou kalibrací analyzátoru a používáním certifikovaných referenčních materiálů.

Základní požadavky na vlastní způsob měření stanovuje ČSN EN ISO 16000-1. Podle tohoto standardu musí určení expozice v pracovním prostředí vycházet z dat naměřených ve výšce dýchací zóny potenciálně exponovaných pracovníků. Vlastní rozmístění odběrového systému v konkrétních případech musí dále respektovat níže uvedená doporučení [69, 80]:

- Malé prostory (do 60 m²) – odběrové sondy ve středu místnosti, minimálně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou (dýchací zóna).
- Větší prostory (nad 60 m²) – rozdělit na části, nejlépe ve vztahu k úrovni ventilace a režimu či účelu využití, odběrové sondy rozmístit nejméně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou (dýchací zóna).
- V prostorech s vysokým stropem tj. výškou stropu nad 10 metrů (sportovní nebo kulturní zařízení) v souvislosti s hodnocením expozice, požadováno, aby měření pokrývalo i výškový gradient. I na vyvýšených místech daného prostoru by odběrové sondy měly být umístěny nejméně 1 metr od zdí a ve výšce 1 až 1,5 metru nad podlahou.
- Pokud je v měřeném prostoru řízená úprava vzduch (klimatizace) nebo řízený oběh vzduchu lze doporučit diferenční měření dvěma systémy na vstupu a výstupu do hodnoceného prostoru.
- Pokud v místnosti působí zdroje znečišťujících látek spojené s určitými externími činnostmi (např. vnější doprava), je namístě provést měření také v těchto místech a porovnat naměřené hodnoty s hodnotami pozadí.

Měření na pracovišti může ovlivnit řada praktických okolností, jako např. frekvence a trvání jednotlivých pracovních úkolů a optimální využití hygieny práce a analytických prostředků. V rámci těchto omezení je třeba strategii měření uzpůsobit tak, aby byly údaje reprezentativní pro stanovené pracovní úkoly a pro stanovená pracovní období. To je zvláště důležité pro mnoho pracovišť, kde se práce mění během pracovního období, které samo může být přerušované a nemusí se blížit 8-hodinovému celkovému trvání pracovní doby. Za předpokladu, že se hodnoty sledovaných parametrů během pracovního období nemění významně, mohou se zvolit časové intervaly, které nepokrývají celé období [69].

V případech, kdy je trvání odběru kratší než celková doba expozice během pracovní směny, může se měnit minimální počet samostatných měření nebo odběrů vzorků ovzduší. Níže uvedená tabulka 4 shrnuje požadavky pro stanovení nejmenšího počtu měření v případě homogenního pracovního období [70].

Tabulka 4: Nejmenší počet měření za směnu v závislosti na době trvání jednoho měření [70].

Doba trvání jednoho odběru	Nejmenší počet odběrů za směnu
10 s	30
1 min	20
5 min	12
15 min	4
30 min	3
1 h	2
≥ 2 h	1

K výše uvedené tabulce lze dodat, že krátkodobý odběr vzorku se často provádí za podmínek, které odpovídají extrémní situaci (např. zanedbatelná výměna vzduchu, zvýšená teplota) s cílem odhadnout maximální expozici. Naproti tomu dlouhodobý odběr vzorku se provádí s cílem určení stavu znečištění za běžných podmínek využití místností. Tyto podmínky využití místnosti v době odběru vzorku pak musí být pečlivě zaznamenány. Pro celkové posouzení se provádějí jak krátkodobé, tak dlouhodobé odběry vzorků. Při takovém posouzení je rovněž nutno brát ohled na změny koncentrace, které mohou být způsobeny změnou způsobu větrání a podmínkami využití místnosti zahrnujícími sezónní rozdíly. Při zohlednění všech těchto skutečností a současně také omezení, která s sebou měření na pracovištích přinášejí, byla pro účely této práce prováděna měření dvouhodinová.

Při jednotlivých měřeních by mělo být také dodržováno „pravidlo deseti procent“, což představuje, že odebíraný objem vzduchu za 1 hodinu by měl být menší než 10 % přirozené ventilace anebo by měl být menší než 10 % objemu měřené místnosti [69]. S ohledem na množství vzduchu odebíraného použitým zařízením ($1,2 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) byla tato podmínka při realizaci prováděných experimentů beze zbytku dodržena.

Během každého měření je nutné sledovat také podmínky atmosférického prostředí. Norma ČSN ISO 8756 uvádí, že měření (má-li být objektivní) lze provádět pouze za těchto podmínek:

- teplota od 5 °C do 40 °C,
- tlak od 95 kPa do 110 kPa,
- vlhkost od 20 % do 90 % relativní vlhkosti,
- rychlost proudění vzduchu od 0,01 m.s⁻¹ do 4 m.s⁻¹.

Atmosférická teplota, tlak a vlhkost se má měřit na začátku doby měření nebo vzorkování, a pak v jednohodinových intervalech. Pro výpočty výsledků kvality ovzduší se má použít středních hodnot. Jelikož se na pracovištích měření provádí obvykle jen 2 hodiny, lze využít prostých průměrů těchto hodnot. V případě delších měření, lze použít časově vážené průměry [79]. Pro vyhodnocení rychlosti proudění, které se mění mnohem výrazněji a rychleji, je vhodné provádět kontinuální měření a do výsledku uvést časově zprůměrovanou hodnotu nebo medián a dále hodnoty maximální a minimální rychlosti.

Při měření či odběru vzorků je také důležité, aby [69, 80]:

- prováděná měření neovlivnila běžné činnosti v uvedených místnostech;
- vzorkovací/měřicí zařízení bylo co možná nejvíce chráněno proti zásahu osob nacházejících se v jejich blízkosti;
- vzorkovací/měřicí zařízení nebylo umístěno na slunci, blízko otopných systémů, či na místě s výrazným průvanem a v blízkosti větracích kanálů nebo naopak „tišin“ tj. kalmů a chladných míst.

Umístění měřicí aparatury v rámci řešení této práce bylo tedy individuální pro každé měřené pracoviště. Při výběru místa byla samozřejmě brána v úvahu i dostupnost elektrického proudu a to, zda na zvoleném místě nebudou měřicí přístroje bránit zaměstnancům při práci, pohybu po pracovišti či nebudou svou přítomností nijak ohrožovat bezpečnost práce.

3.2 Použité přístroje

Pro vlastní měření na vybraných pracovištích byly použity dva měřicí systémy:

- optický čítač částic Grimm 1.109 s nástavcem NanoCheck 1.320, výrobce Grimm Aerosol Technik, Německo (viz obrázek 12a);
- rychlý čítač pohyblivosti částic FMPS, model 3091, výrobce TSI, USA (viz obrázek 12b).

Systém Grimm 1.109+Nanocheck 1.320 byl pro účely této práce zapůjčen Výzkumným ústavem bezpečnosti práce, v.v.i. a přístroj FMPS 3091 laskavě poskytl Zdravotní ústav se sídlem v Ostravě.

Pro měření mikroklimatických podmínek na daných pracovištích byl použit termohygroanemometr Testo, model 445, výrobce Testo AG, Německo (viz obrázek 12c).



Obrázek 12a: Systém Grimm 1.109+Nanocheck 1.320



Obrázek 12b: Rychlý čítač pohyblivosti částic FMPS



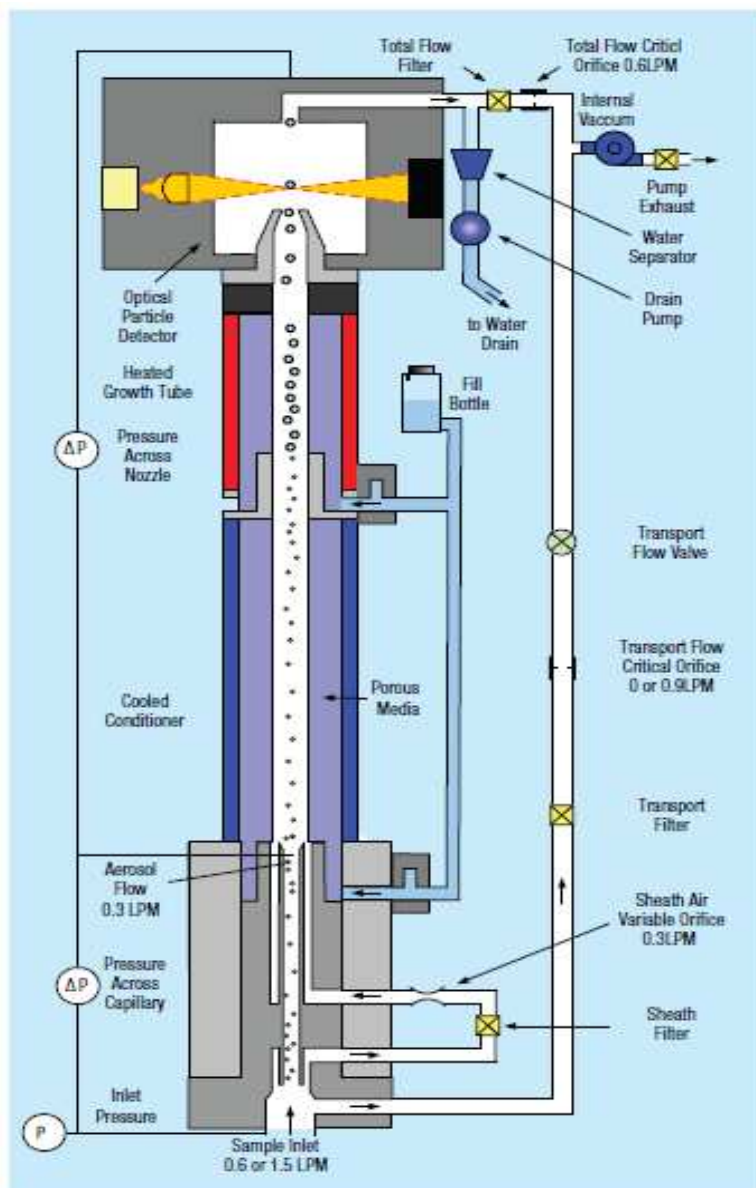
Obrázek 12c: Termohygroanemometr Testo 445

3.2.1 Princip měření systému FMPS 3091

FMPS (Fast Mobility Particle Sizer) umožňuje klasifikaci částic podle velikosti založenou na diferenciální elektrické mobilitě částic [84, 78].

Nabitý aerosol vstupuje do analyzačního válce nad centrální elektrodou, částice jsou odchýleny ze své dráhy a usazovány na elektricky izolovaných elektrodách umístěných na vnější stěně. Početní koncentrace částic je dána měřením elektrického proudu série elektrod. Částice aerosolu jsou nabíjeny pomocí dvou jednapolárních difúzních nabíječek. Elektrický analyzátor se skládá z vnitřního válce složeného z jednotlivých elektrických sekcí charakterizovaných rozdílným napětím a průměrem válce. Odstupňovaným napětím a měnícím se průměrem válce je dosaženo jeho snížení z potřebné výšky a částice jsou rovnoměrně distribuovány k dvaceti dvěma prstencovým elektrodám.

Aerosol, vstupující přes úvodní cyklon ($1\text{ }\mu\text{m}$ odlučující průměr), pokračuje k první a následně k druhé nabíječce, poté vstupuje do měřicího válce. Zde jsou částice oddělovány podle své elektrické mobility, tak jak postupně tok vzduchu prochází od horní části ke dnu válce. Částice s velkou elektrickou mobilitou (malé částice) jsou vychýleny k prstencům elektrod v blízkosti horní části válce, zatímco částice s nízkou elektrickou mobilitou (velké částice) jsou vychýleny níže postupně po směru proudu vzduchu proudícího dolů (viz obrázek 13). Pro zpracování dat je použit inverzní přepočtový algoritmus, který převádí proudy 22 elektroměrů do 32 výstupních kanálů, rovnoměrně rozmístěných v logaritmickém měřítku v rozsahu 5,6 až 560 nm.



Obrázek 13: Blokové schéma kondenzačního čítače částic.

Na rozdíl od mnoha přístrojů, které mají jako dolní mez detekce jedinou hodnotu, u FMPS je dolní mez detekce dána rozsahem hodnot závislých na velikosti částic a průměrujícím čase. Pro částice velikosti jednotek nanometrů se pohybuje mez detekce na úrovni 10^3 částic v 1 cm^3 , a postupně lineárně klesá s rostoucím průměrem až na úroveň kolem 10^1 částic v 1 cm^3 v oblasti velikosti průměru částic v řádu stovek nanometrů. Horní limit detekce je rovněž dán rozsahem hodnot závislých na velikosti částic, avšak nemění se v závislosti na průměrujícím čase. Pro částice o velikosti v řádu jednotek nm je horním limitem detekce 10^8 částic v 1 cm^3 , pro velikost částic v řádu stovek nm 10^6 částic v 1 cm^3 .

3.2.2 Princip měření systému Grimm 1.109+NanoCheck 1.320

Optické čítače (jednotlivých) částic (Optical particle counter – OPC) jsou spektrometry pro měření velikosti aerosolů, které rozlišují částice podle množství světla rozptýleného každou částicí [83]. Hlavní výhodou optických metod měření je jejich vysoká citlivost, minimální ovlivnění měřeného aerosolu (nedochází k fyzickému kontaktu s částicemi) a poskytování okamžitých informací. Jsou tedy vhodné pro kontinuální monitoring. Jejich nevýhodou, včetně omezení použití pouze pro částice o velikosti nad 100 nm, je, že rozptyl světla může být citlivý na malé změny v indexu lomu (poměru rychlosti světla ve vakuu k rychlosti světla v příslušném materiálu), úhlu rozptylu, velikosti nebo tvaru částic, což může vést k chybným výsledkům [26]. Toto detekční omezení však výrobce (Grimm Aerosol Technik GmbH & Co. KG) odstranil tak, že vyvinul nástavec NanoCheck 1.320, který kombinuje využití optické analýzy s difúzní elektrickou nabíječkou a detektorem využívajícím princip Faradayovy klece. Tímto způsobem lze detekovat částice již od velikosti 25 nm, což významně rozšiřuje využití běžných optických čítačů částic.

Použitý měřicí systém skenuje ve velikostním rozsahu 25 nm až 34 μm celkem 33 velikostních kanálů a umožňuje získávat informace o hmotnostní koncentraci, koncentraci měrného povrchu a koncentraci počtu částic v 1 dm^3 pro jednotlivé kanály. Samotný nástavec NanoCheck 1.320 pak umožňuje měřit koncentrace nanočástic v rozsahu od $5 \cdot 10^2$ do $5 \cdot 10^5$ částic v 1 cm^3 , resp. hmotnostní koncentrace od 0,1 do 100 000 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Tento rozsah plně postačoval pro potřeby prováděného měření [81].

3.3 Provádění měření a sběru dat

3.3.1 Umístění přístrojů a sledované veličiny

Při screeningovém měření byly na pracovišti po vybranou reprezentativní část pracovní směny na pečlivě vybraném místě umístěny měřicí přístroje tak, aby byl odběr měřeného vzduchu proveden v rovině dýchací zóny sedícího (1,3 m) nebo stojícího (1,6 m) člověka (viz obrázek 14). Doba kontinuálního odběru na každém pracovišti činila minimálně 2 hodiny.



Obrázek 14: Příklad umístění měřící aparatury na pracovišti.

Během vlastního měření byly sledovány tyto parametry:

- časový průběh hmotnostní/početní koncentrace nano a mikročástic;
- zastoupení jednotlivých velikostních skupin;
- mikroklimatické parametry (teplota, relativní vlhkost vzduchu, proudění vzduchu);
- hmotnostní koncentrace frakcí PM_{10} , $PM_{2.5}$, PM_1 ;
- distribuce hmotnosti ($dM/d\log(D_p)$) a počtu částic ($dN/d\log(D_p)$) ve 33 velikostních skupinách od 0,265 do 34 μm ;
- počty částic (dN) ve frakci „nano“ (tj. od 25 nm do 300 nm);
- medián velikosti částic ve frakci „nano“.

Sledování hmotnostní koncentrace frakce PM_{10} umožnilo určit, zda jsou překračovány hodnoty celkového přípustného expozičního limitu PEL_c , pokud byly pro látky vyskytující se na pracovišti stanoveny. Pomocí časového trendu vývoje hmotnostní koncentrace a počtu částic bylo možné identifikovat činnosti, při kterých docházelo k nejvýraznější emisi a jak velké částice byly takto uvolňovány. Z hmotnostních koncentrací a počtů částic pro jednotlivé velikostní skupiny bylo možné získat informace o zastoupení částic různých velikostí v pracovním ovzduší.

3.3.2 Sběr dat o pracovišti

Některé parametry (především jejich změny) byly sledovány a zaznamenávány v průběhu celé doby měření. Důležitou zpřesňující informací byla rovněž fotodokumentace a nákres pracoviště, na němž bylo zaznamenáno umístění měřící aparatury, vzduchotechniky, zaměstnanců, výrobních zařízení, atd.

Klíčový byl také sběr informací pomocí dotazníků, který byl nedílnou součástí měření na každém pracovišti. Takto získané údaje následně sloužily pro lepší interpretaci naměřených dat, a také, spolu se změřenými parametry příslušných kontaminantů, pro posouzení vhodnosti osobních ochranných pracovních prostředků pro ochranu dýchacích orgánů používaných na daných pracovištích. Vyplněné dotazníky obsahovaly kromě kontaktních údajů společnosti, také konkrétní informace o:

- měřeném pracovišti: technologii, množství a druhu používaných látek, typu provozu - jednosměnný, vícesměnný, velikosti pracoviště a jeho dalších parametrech, četnosti a formě úklidu;
- zaměstnancích: počtu zaměstnanců, celkové době jejich expozice, pohlaví, věku, fyzické zátěži, charakteru práce, četnosti a rozsahu preventivních lékařských prohlídek;
- bezpečnostních opatřeních: organizačních, technických, technologických, OOPP, sledování kvality pracovního ovzduší;
- parametrech výrobního zařízení (zdroji emise): umístění, počtu, atd.

3.4 Způsob vyhodnocení pracovních rizik

Samotné měření by nemělo valný smysl, kdyby nebylo doplněno o kvalitativní data o pracovišti a vykonávané práci. Kromě popisných informací, které v praxi slouží především k vypracování protokolu o měření dle požadavků normy ČSN EN 689, se jedná zejména o řadu parametrů, které přímo ovlivňující úroveň expozice pracovníků vystavených účinkům aerosolů. Jak už bylo popsáno v kapitole 2.4, jedná se v tomto ohledu především o:

- úroveň fyzické zátěže při vykonávané práci (ovlivňuje dechovou frekvenci a tedy i množství vdechnutého vzduchu za směnu);
- úroveň výměny vzduchu na pracovišti (ovlivňuje snižování koncentrace nanočástic v ovzduší a rychlost sedimentace větších částic);
- úroveň zavedených preventivních opatření podle principů Control Banding (ovlivňuje množství vdechnutých nanočástic resp. vyjadřuje míru ochrany pracovníků).

Všechny výše uvedené parametry byly hodnoceny pomocí kvalitativních škál (viz tabulky 5 až 7), což umožnilo následně odhadnout míru ohrožení (rizika) na jednotlivých pracovištích. Míra ohrožení byla hodnocena podle principu Control Banding (viz tabulka 3), kdy pro výsledné riziko byla definována tato pětibodová škála: **(A) Riziko nevýznamné, (B) Riziko mírné, (C) Riziko významné, (D) Riziko závažné a (E) Riziko velmi závažné.**

Tabulka 5: Slovní popis jednotlivých stupňů fyzické zátěže.

Bodová škála	Slovní popis fyzické zátěže
1	Práce vsedě
2	Práce vsedě, občasná chůze
3	Práce ve stoje, popocházení, lehká fyzická práce, lehká ruční manipulace
4	Chůze, práce v předklonu, v kleče, fyzicky namáhavá práce
5	Těžká fyzická práce, ruční manipulace s břemeny, v kombinaci se zátěží teplem

Tabulka 6: Výměna vzduchu na pracovištích.

Bodová škála	Slovní popis úrovně výměny vzduchu
I	Žádná nebo ztížená
II	Přirozená okny nebo dveřmi
III	Nucená ventilace
IV	Odtah přímo u zdroje

Tabulka 7: Úroveň preventivních opatření podle Control Banding dle ILO.

Bodová škála	Slovní popis úrovně výměny vzduchu
0	Přirozená výměna vzduchu, popř. nedostatečná výměna vzduchu
1	Výměna vzduchu, odsávání, ventilace
2	Měření, organizační opatření, OOPP
3	Bariéry, ochranné prvky proti šíření emisí + OOPP
4	Specializované postupy, kombinace opatření

4 VÝSLEDKY

4.1 Charakteristika měřených pracovišť

Jelikož bylo řešení této diplomové práce součástí projektu Ministerstva práce a sociálních věcí GK MPSV-01-213/11 s názvem „Analýza kontaminace pracovního ovzduší nanočásticemi a stanovení účinnosti osobních ochranných pracovních prostředků pro ochranu dýchadel před účinky nanočástic na pracovištích“, jehož řešitelem byl v roce 2011 Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v.v.i., bylo možné provést screeningové měření aerosolů celkem na 33 pracovištích ve 22 firmách po celém území České republiky. Úplný seznam těchto pracovišť spolu s vybranými údaji zjištěnými při dotazníkovém šetření prováděným na samotných pracovištích uvádí tabulka 8. Zde uvedené skutečnosti jsou podrobněji okomentovány v textu pod tabulkou. V následující tabulce 9 jsou uvedeny sumární výsledky pro jednotlivé pracovní činnosti a operace, které byly během screeningového měření sledovány. Z této tabulky jsou dobře patrné rozdíly ve vybraných charakteristikách měřených aerosolů, které lze využít pro orientační odhad inhalační expozice zaměstnanců. Uvedené hodnoty byly naměřeny pomocí systému Grimm1.109+NanoCheck 1.320.

Tabulka 8: Seznam měřených pracovišť, vybrané údaje z dotazníků.

poř. č.	název provozu	popis provozu nebo pracovní činnosti	počet exponovaných zam.	fyzická zátěž	výměna vzduchu	používání OOPP dých. org.	kubatura pracoviště [m ³]	směnnost provozu	úroveň zavedených prev. opatření	úroveň doporučených prev. opatření	míra ohrožení / riziko
1	zámečnická dílna	opravy strojů	10	3	II	ne	660	1	0	1	B
2	kovoobrábění	výroba kovových konstrukcí a kovodělných výrobků, kromě strojů a zařízení	10	4	III a IV	ano	6720	2	2	2	C
3	balící linka	balení jemných sypkých materiálů	10	3	III a IV	ne (není potřeba)	6720	2	1	1	B
4	řezání buničiny	výroba buničiny	32	1 a 3	III	ano (dle potřeby)	32000	3	2	2	C
5	velín elektroobjektu	velíny, dozorny	4	1	II a III	ne (není potřeba)	252	3	1	1	B
6	bloková dozorna	velíny, dozorny	7	1 a 2	III	ne (není potřeba)	525	3	1	1	B
7	klasická kancelář	administrativní a kancelářské činnosti	1	1	III	ne (není potřeba)	27	1	1	1	B
8	open space	administrativní a kancelářské činnosti	13	1	III	ne (není potřeba)	480	1	1	1	B
9	broušení čepů	povrchová úprava a zušlechťování kovů; obrábění	14	2 a 3	II, III a IV	ne	1000	1	1	1	B
10	dozor a obsluha kalící linky	povrchová úprava a zušlechťování kovů; obrábění	4	2	II a IV	ne	4800	3	1	1	B
11	kabina shazovacího vozu na složišti popílku	odstraňování odpadů	4	1	III	ne	9	3	1	2	C
12	(nano)poloprovoz	výzkum a vývoj v oblasti přírodních a technických věd	2	2 a 3	II, III a IV	ano (dle potřeby)	243	1	3	3	D

Tabulka 8: Seznam měřených pracovišť, vybrané údaje z dotazníků - pokračování

poř. č.	název provozu	popis provozu nebo pracovní činnosti	počet exponovaných zam.	fyzická zátěž	výměna vzduchu	používání OOPP dých. org.	kubatura pracoviště [m ³]	směnnost provozu	úroveň zavedených prev. opatření	úroveň doporučených prev. opatření	míra ohrožení / riziko
13	válcovna PVC	výroba plastových desek, fólií, hadic, trubek a profilů	48	3 a 4	III a IV	ano (dle potřeby)	26880	3	1	2	C
14	lisovna PVC	výroba plastových desek, fólií, hadic, trubek a profilů	18	4	III a IV	ne	6480	1	1	1	B
15	dřevozpracující dílna	výroba ostatních dřevěných, korkových, proutěných a slaměných výrobků, kromě nábytku	3	2	I	ne	527	1	0	1	B
16	opracovna	výroba plastových výrobků	4	2	IV	ne	108	1	1	2	C
17	teflonovna	výroba plastových výrobků	6	3	I	ne	2016	1	0	1	B
18	středisko povrchových úprav	výroba kovových konstrukcí a kovodělných výrobků, kromě strojů a zařízení	6	3 a 4	II a IV	ne	2304	1	1	2	C
19	velín výroby dusíkatých hnojiv	velíny, dozorny	2	2	II a III	ne (není potřeba)	315	3	1	1	B
20	pytlovací linka	balení jemných sypkých materiálů	3	4	II, III a IV	ne	234	3	1	1	B
21	výroba dusíkatých hnojiv	výroba hnojiv a dusíkatých sloučenin	2	2	IV	ne	16920	3	1	2	C
22	výrobní plastů	výroba plastových desek, fólií, hadic, trubek a profilů	6	3	II	ne	2625	3	0	1	B
23	přípravná výrobků	výroba kovových konstrukcí a kovodělných výrobků, kromě strojů a zařízení	10	4	II	ne	35520	3	0	2	C

Tabulka 8: Seznam měřených pracovišť, vybrané údaje z dotazníků - pokračování

poř. č.	název provozu	popis provozu nebo pracovní činnosti	počet exponovaných zam.	fyzická zátěž	výměna vzduchu	používání OOPP dých. org.	kubatura pracoviště [m ³]	směnnost provozu	úroveň zavedených prev. opatření	úroveň doporučených prev. opatření	míra ohrožení / riziko
24	tesárna	výroba ostatních výrobků stavebního truhlářství a tesařství	17	4	II a IV	ne	5994	1	1	1	B
25	chemická úpravná vody	shromažďování, úprava a rozvod vody	10	2 a 3	II	ne	61200	3	0	1	B
26	restaurační zařízení	pohostinství	2	3	I a II	ne	432	1	0	1	B
27	opravárenská dílna	opravy strojů	8	3 a 4	II, III a IV	ne	1840	1	1	1	B
28	jeřábnická kabina	odstraňování odpadů	8	1	III	ne	55	3	0	1	B
29	linka separace škváry	odstraňování odpadů	4	5	II	ne	23000	2	0	2	C
30	stolárna	výroba sestavených parketových podlah	13	4	II a IV	ne	1104	1	1	2	C
31	nanolaboratoř	výzkum a vývoj v oblasti přírodních a technických věd	6	2 a 3	II	ne	120	1	0	2	C
32	nanolaboratoř	výzkum a vývoj v oblasti přírodních a technických věd	2	1 a 2	II a IV	ne	105	1	1	2	C
33	klasická kancelář	administrativní a kancelářské činnosti	2	1	II	ne (není potřeba)	126	1	0	0	A

Tabulka 9: Shrnutí výsledků měření pro jednotlivé pracovní činnosti, (v závorce uveden počet proměřených pracovišť daného typu).

činnost na pracovišti podle CZ NACE	průměrná hodnota počtu částic v 1 cm ³	medián počtu částic v 1 cm ³	minimum počtu částic v 1 cm ³	maximum počtu částic v 1 cm ³	průměrná hodnota D _p [nm]	medián D _p [nm]	minimum D _p [nm]	maximum D _p [nm]
výzkum a vývoj v oblasti přírodních a technických věd (5)	<2,1·10 ³ - 6,6·10 ³ >	<2,1·10 ³ - 6,4·10 ³ >	1,8·10 ³	2,1·10 ⁴	<30 - 46>	<29 - 44>	26	90
odstraňování odpadů (5)	<1,5·10 ⁴ - 4,2·10 ⁴ >	<9,4·10 ³ - 4,1·10 ⁴ >	2,6·10 ³	9,7·10 ⁴	<39 - 69>	<39 - 64>	34	300
administrativní a kancelářské činnosti (3)	<1,2·10 ³ - 4,4·10 ³ >	<1,1·10 ³ - 4,4·10 ³ >	5,0·10 ²	6,8·10 ³	<30 - 70>	<29 - 69>	24	105
opravy strojů (3)	<1,1·10 ⁴ - 3,4·10 ⁴ >	<9,4·10 ³ - 2,6·10 ⁴ >	1,3·10 ³	1,5·10 ⁵	<36 - 59>	<36 - 54>	29	300
výroba kovových konstrukcí a kovodělných výrobků, kromě strojů a zařízení (3)	<1,7·10 ⁵ - 2,6·10 ⁵ > c	<1,3·10 ⁵ - 1,9·10 ⁵ > c	1,4·10 ⁴	a	<41 - 66>	<42 - 62>	26	300
výroba plastových desek, fólií, hadic, trubek a profilů (3)	<1,9·10 ⁴ - 5,8·10 ⁴ >	<1,9·10 ⁴ - 5,8·10 ⁴ >	2,1·10 ³	1,2·10 ⁵	<46 - 88>	<43 - 81>	25	300
výroba dřevěných, korkových, proutěných a slaměných výrobků, kromě nábytku (3)	<7,2·10 ³ - 2,8·10 ⁴ >	<7,1·10 ³ - 2,6·10 ⁴ >	3,8·10 ³	4,5·10 ⁴	<40 - 69>	<40 - 68>	32	100
balení jemných sypkých materiálů (3)	<8,1·10 ³ - 1,5·10 ⁵ >	<8,8·10 ³ - 1,2·10 ⁵ >	4,1·10 ³	5,1·10 ⁵	<28 - 40>	<27 - 39>	24	76
zplodiny spalovacího motoru (3)	<3,0·10 ⁴ - 3,3·10 ⁵ >	<2,6·10 ⁴ - 3,3·10 ⁴ >	1,4·10 ³	5,2·10 ⁵	<32 - 45>	<31 - 42>	30	100
velíny, dozorný (3)	<5,7·10 ³ - 2,2·10 ⁴ >	<5,5·10 ³ - 9,1·10 ³ >	2,0·10 ³	2,2·10 ⁵	<52 - 71>	<50 - 71>	35	181
povrchová úprava a zušlechťování kovů; obrábění (2)	b	b	2,7·10 ⁴	a	<30 - 34>	<29 - 34>	28	38
shromažďování, úprava a rozvod vody (2)	<1,2·10 ⁴ - 1,3·10 ⁴ >	<1,1·10 ⁴ - 1,2·10 ⁴ >	3,3·10 ³	4,3·10 ⁴	<35 - 77>	<34 - 72>	31	257
výroba plastových výrobků (2)	<1,6·10 ⁴ - 1,1·10 ⁵ >	<1,5·10 ⁴ - 9,1·10 ⁴ >	2,4·10 ³	8,7·10 ⁵	<41 - 58>	<41 - 50>	24	300
výroba buničiny (1)	1,7·10 ⁴	1,7·10 ⁴	1,2·10 ⁴	1,7·10 ⁴	30	30	26	35
výroba hnojiv a dusíkatých sloučenin (1)	b	b	4,0·10 ⁴	a	39	40	30	52
pohostinství (1)	1,6·10 ⁵	1,5·10 ⁵	2,5·10 ⁴	5,0·10 ⁵	98	95	54	279

a = mimo horní mez měřicího rozsahu přístroje; b = není možno relevantně posoudit, část dat se nacházela mimo horní mez měřicího rozsahu přístroje; c = jedno z měření nebylo do rozptěti zahrnuto, protože část dat se nacházela mimo horní mez měřicího rozsahu přístroje.

Jak je dobře patrné z tabulky 8, průměrná fyzická zátěž zaměstnanců se na jednotlivých pracovištích, pro jednotlivé zaměstnance, i v rámci jejich pracovní směny, často velmi lišila. Proto jsou v uvedené tabulce v některých případech uváděny dva stupně fyzické zátěže. Typickým příkladem je například práce dozoru, kdy zaměstnanci většinu pracovní směny trávili sledováním určitých parametrů pomocí počítačů na velínu a pouze několikrát za směnu se vydali na krátkou obchůzku provozu. Nejčastěji se lze na měřených pracovištích setkávat s fyzickou zátěží stupně 3, tj. prací ve stoje, s popocházením, lehkou fyzickou prací a lehkou ruční manipulací.

Na některých pracovištích byla výměna vzduchu zajištěna několika způsoby, proto je zde uvedeno více úrovní. Nejčastěji (21,2 %, tj. celkem 7 pracovišť) byla pouze přirozená výměna vzduchu zajištěna větráním okny nebo dveřmi. Nucenou ventilaci využívalo 18,2 % pracovišť. Nejčastější kombinací bylo současné využívání přirozené výměny vzduchu a odtahu škodlivin přímo u jejich zdroje (5 pracovišť, tj. 15,2 %). Dvě pracoviště neměla zajištěnou žádnou výměnu vzduchu, popř. bylo větrání ztížené.

Osobní ochranné pracovní prostředky dýchacích orgánů byly na měřených pracovištích používány velmi zřídka (3 % pracovišť, týká se celkem 10 zaměstnanců). Na celých 66,7 % pracovištích (160 zaměstnanců) nepoužívaly OOPP dýchacích orgánů vůbec, i když úroveň výměny vzduchu byla často zjevně nepostačující. Tento trend se však netýkal všech typů OOPP, jinak tomu bylo například u ochrany sluchu, či při používání ochranných rukavic. Tato skutečnost potvrzuje, že problematika kvality pracovního ovzduší je všeobecně podceňována a zlehčována i samotnými zaměstnanci. Ti často měli příslušný OOPP k dispozici, ale vědomě jej nepoužívali anebo nebyli patřičně seznámeni s důležitostí jejich používání. Pouze na třech pracovištích používali zaměstnanci OOPP dle potřeby, tedy při konkrétních pracovních činnostech (obchůzka provozu, nakládání se sypkým materiálem, apod.) Téměř ve všech případech se jednalo o filtrační polomasky všech tříd filtrační účinnosti (FFP1, FFP2 i FFP3), pouze výjimečně o ochranné polomasky. Na sedmi pracovištích okolnosti nevyžadovaly používání OOPP dýchacích orgánů vůbec.

Zajímavé výsledky přineslo srovnání sledovaných pracovišť z hlediska požadavků na zajištění ochrany zdraví při expozici nanočásticím podle kritérií Control Banding. Celkem na 16 pracovištích (48,5 %) byla shledána situace jako vyhovující, tj. úroveň

zavedených preventivních opatření byla ve shodě s doporučeními ILO. Na 14 pracovištích (42,4 %) byla zavedená preventivní opatření o úroveň nižší, než doporučená preventivní opatření. Na třech pracovištích pak byla zavedená opatření dokonce o dvě úrovně nižší než opatření doporučená, což je již alarmující stav. V celkovém součtu tak téměř 52 % pracovišť nevyhovuje úrovni prevence rizik souvisejících s expozicí nanočásticím doporučením Mezinárodní organizace práce. Porovnání úrovní zavedených a doporučených preventivních opatření shrnuje níže uvedená tabulka 10.

Tabulka 10: Porovnání úrovně zavedených a doporučených preventivních opatření na pracovištích.

porovnání zavedených a doporučených opatření	počet pracovišť	počet pracovišť [%]
shoda	16	48,5
zavedená jsou o úroveň nižší než doporučená	14	42,4
zavedená jsou o dvě úrovně nižší než doporučená	3	9,1
souhrn	33	100

4.2 Případová studie pro reprezentativní pracoviště

Jak již bylo uvedeno v kapitole 4.1, pracoviště, na kterých byla v průběhu roku 2011 provedena analýza stavu bezpečnosti a ochrany zdraví zaměstnanců při expozici nanočásticím, byla hodnocena z několika pohledů. Nejednalo se tak jen a výlučně o měření parametrů kontaminant pracovního ovzduší, ale také o sběr a vyhodnocení relevantních dat, klíčových pro odhad závažnosti expozice zaměstnanců a pro určení míry ohrožení jejich zdraví nanočásticemi z ovzduší dle přístupu Control Banding. Jelikož není účelem této práce prezentovat souhrnné výsledky z uvedeného šetření, bude dále věnována pozornost pouze vybranému pracovišti (referenční pracoviště), které bylo zvoleno na základě předem definovaných kritérií. V níže uvedené případové studii tak je demonstrován modelový přístup pro hodnocení expozice a z něj plynoucích rizik. Výsledky jsou doplněny o komentář a interpretaci.

4.2.1 Výběr reprezentativního pracoviště

Pro případovou studii pro účely této práce bylo vybráno jedno referenční pracoviště, které muselo splňovat několik kritérií:

- Jedná se o provoz, kde se cíleně nevyrábějí ani nezpracovávají nanočástice z umělých materiálů (tato pracoviště nejsou dosud natolik rozšířena, aby bylo možné je považovat za reprezentativní).
- Jedná se o provoz, kde jsou prováděny hygienicky „nezávadné“ pracovní činnosti (tj. není zde stanoveno kontrolované pásmo, které by definovalo zvláštní požadavky na prevenci rizik a ochranu zdraví pracovníků).
- Jedná se o provoz, kde dochází k emisi nanočástic tvořených kovy nebo oxidy kovů (tyto nanočástice dobře prostupují alveolami do krevního oběhu a představují tak velké nebezpečí).
- Jedná se o pracoviště, kde obvykle není zajištěna dobrá úroveň technických a organizačních preventivních opatření (tj. jsou zde podceňovány požadavky na ochranu zdraví pracovníků).

Těmto požadavkům nelépe vyhovovalo pracoviště č. 2 – **kovoobrábění**, které bylo podrobeno detailnějšímu rozboru. Jedná se o pracoviště, kde se vyrábí rozličné kovové konstrukce a kovodělné výrobky dle požadavků zákazníků. Výrobní provoz je soustředěn do montované průmyslové haly s půdorysem 56 x 12 metrů a výškou stropu 10 metrů, která není ventilována (výměna vzduchu probíhá nuceným odtahem pomocí ventilátorů umístěných pod stropem haly, částečně pak i přirozeně otevřenými vstupními vraty). Hala se nachází v areálu velkého průmyslového podniku, přičemž daný provoz byl v minulosti jeho součástí. Nyní jej provozuje soukromý subjekt, který své výrobky dodává nejen uvedenému záводу, ale také ostatním odběratelům. Pro svůj charakter (i minulost) lze tento provozu považovat za zástupce typického kovoobráběcího provozu, kterých bychom v ČR našli velký počet.

4.2.2 Popis způsobu měření

Stanoviště měřících systémů bylo zvoleno v místě, kde se provádělo řezání, svařování a broušení kovových konstrukcí. Měření proběhlo dne 29.8. 2011 v čase od 08:26:30 do 10:29:49 hod SELČ. V kontinuálním režimu bylo systémem Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 proměřeno celkem 33 velikostních frakcí odpovídajících aerodynamickému průměru částic v rozmezí od 25 nm do 34 μm . Doplnkové měření bylo provedeno systémem FMPS 3091 pracujícím v rozsahu velikosti částic 5,6 nm až 560 nm.

Strategie měření, výběr vhodného měřicího postupu a zpracování výsledků bylo provedeno v souladu s ČSN EN 482 a ČSN EN 689 (viz obrázek 15).

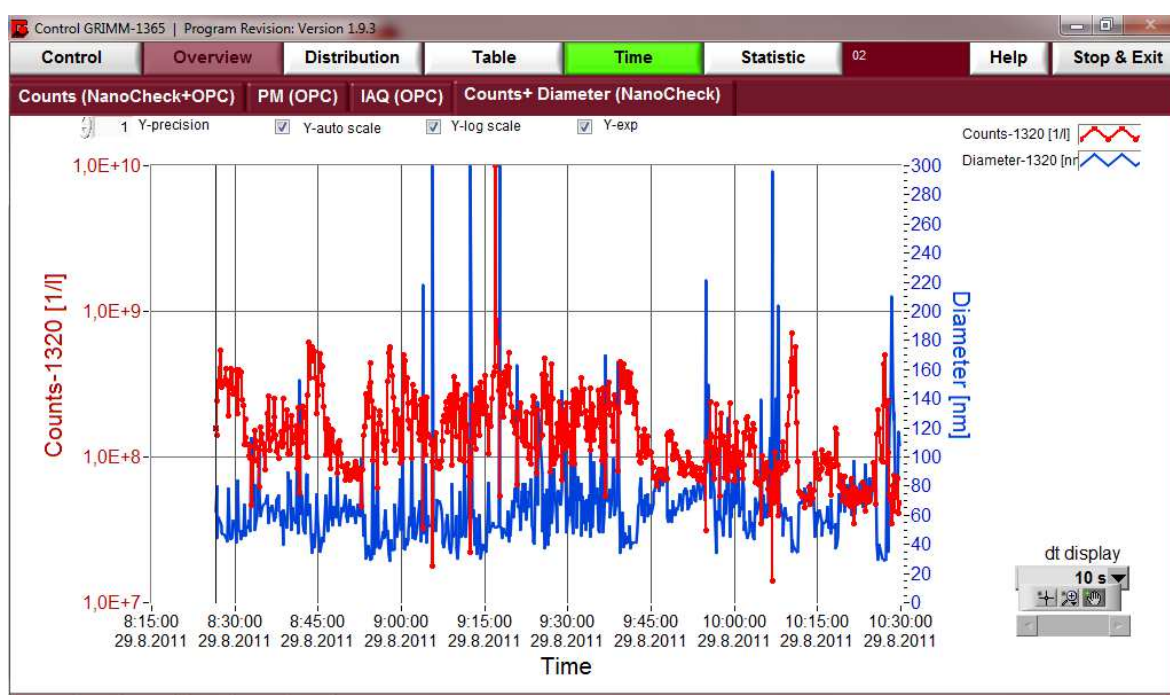


Obrázek 15: Měřicí systém FMPS 3091 (velký bílý box) a systém Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 (stříbrný box umístěný na FMPS 3091) během měření na referenčním pracovišti.

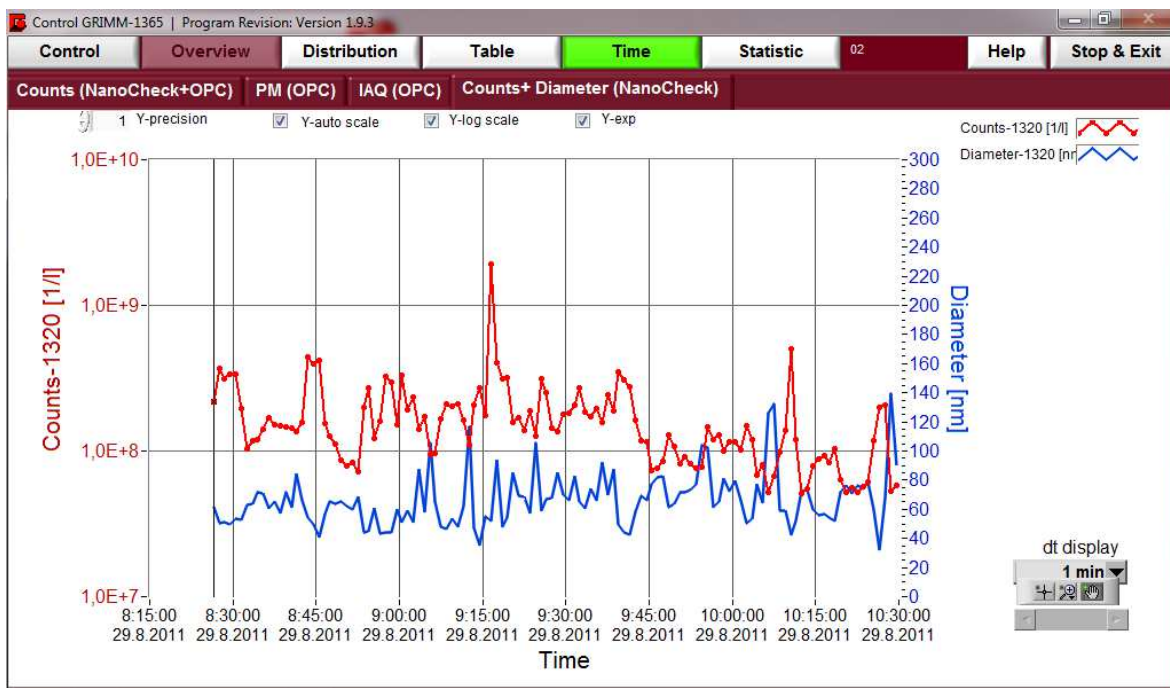
4.2.3 Výsledky provedeného měření

Tepelně vlhkostní podmínky na měřicím místě: teplota vzduchu: 22,0 °C; rychlost proudění vzduchu: 0,2 – 0,3 m.s⁻¹; Rh 54 %; tlak vzduchu: 102200 hPa.

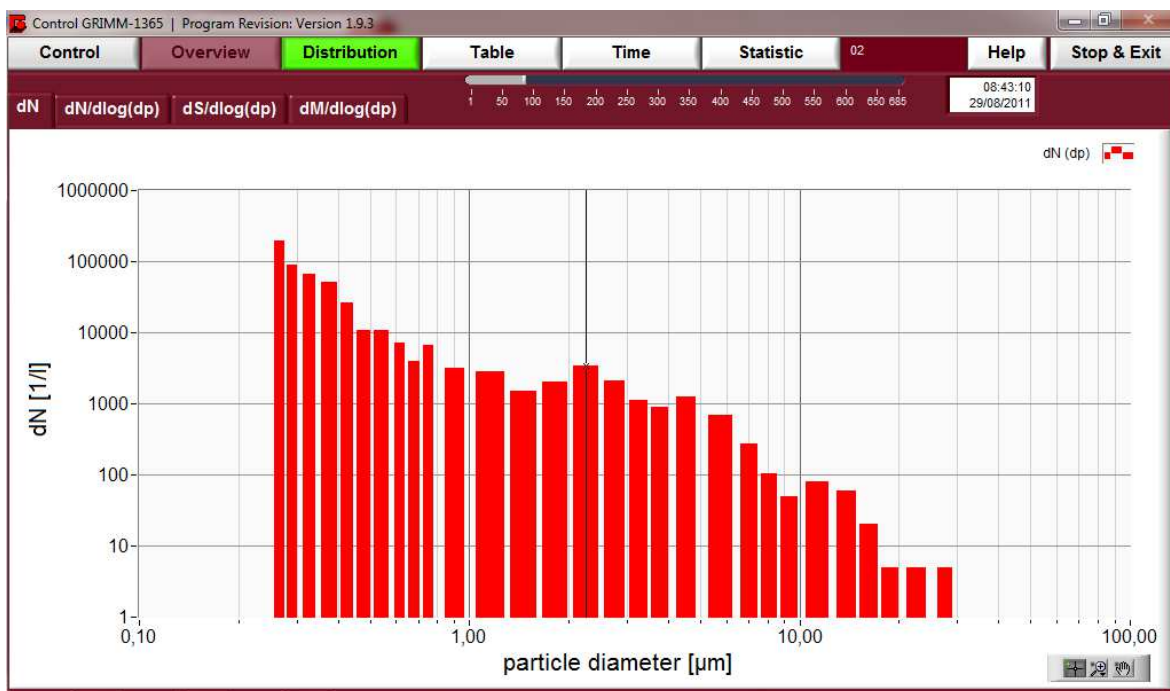
Výsledky z měření provedeného pomocí systému Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 zobrazují grafy níže (viz obrázky 16 až 25). Vlastní vyhodnocení a vizualizace byla provedena pomocí software Control GRIMM-1365. K jednotlivým grafům jsou přiloženy popisky.



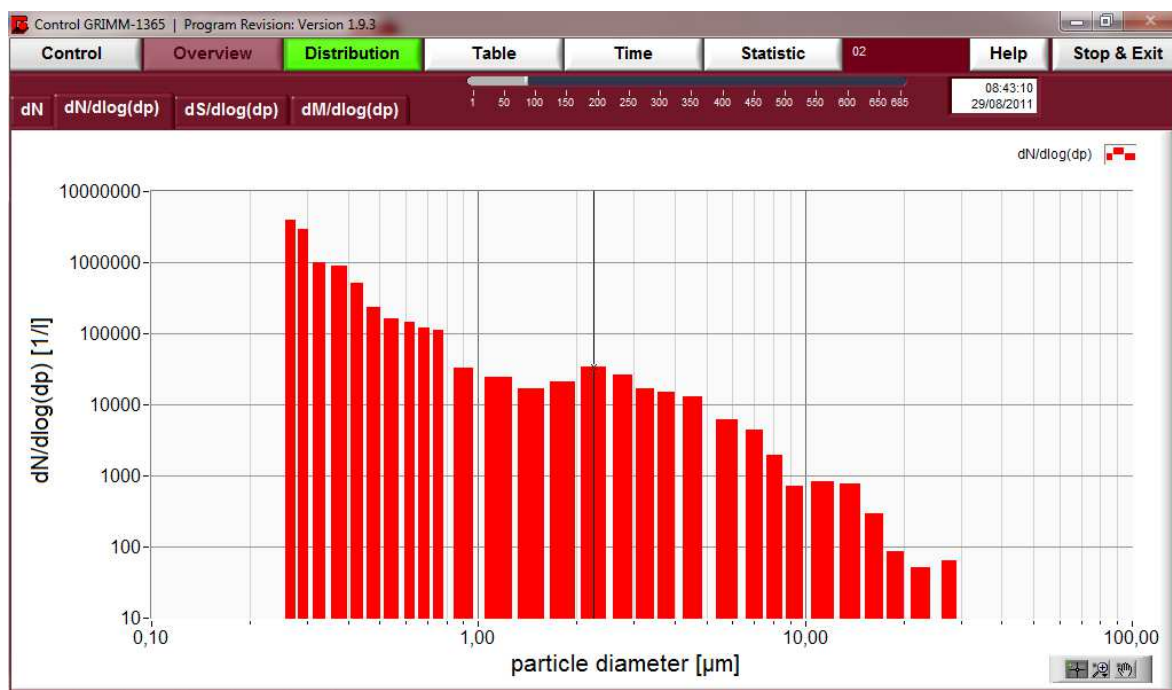
Obrázek 16: Počty a velikosti detekovaných nanočástic během celého časového úseku měření pro 10 sekundové odečty. Červená křivka: počet detekovaných nanočástic (menších než 100 nm) v 1 dm³; modrá křivka: průměrná velikost detekovaných nanočástic [nm].



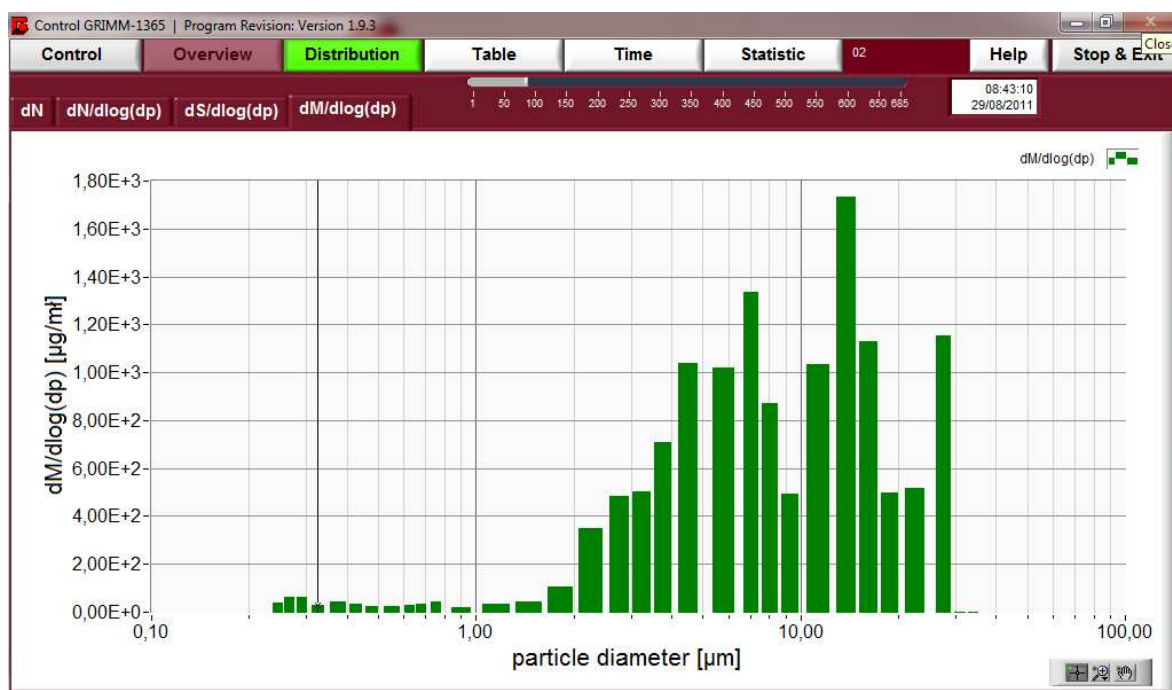
Obrázek 17: Počty (červená křivka) a velikosti (modrá křivka) detekovaných nanočástic během celého časového úseku měření zprůměrnovaná na 1-minutové časové intervaly (medián velikostí NČ činil 62 nm).



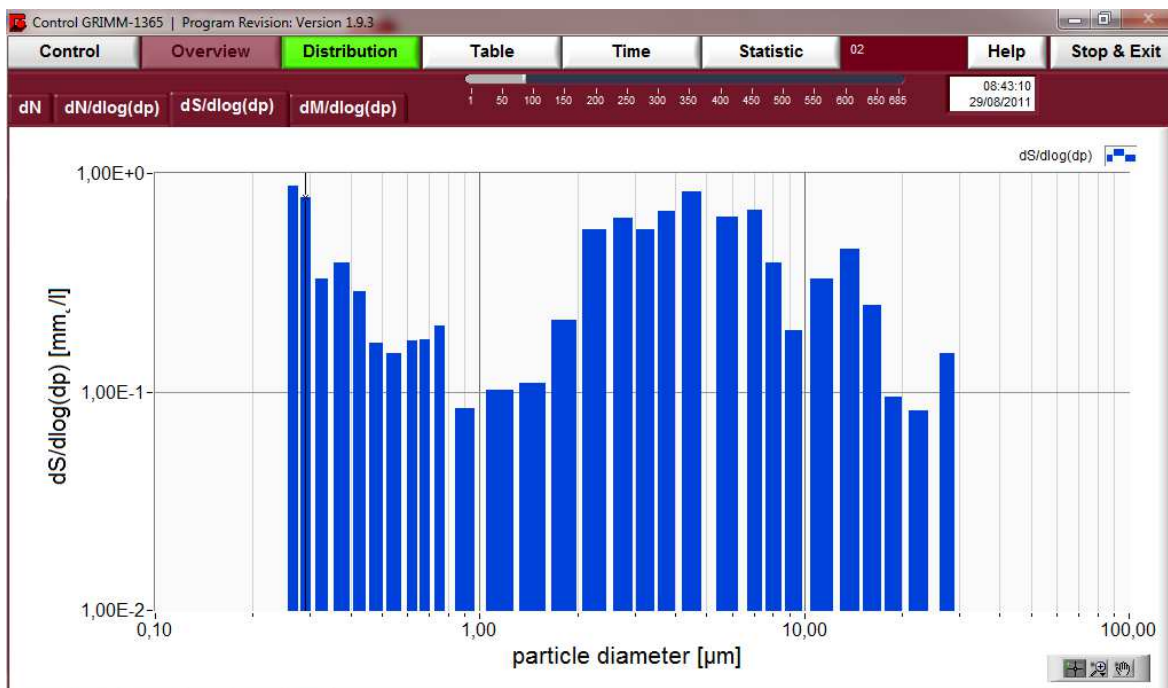
Obrázek 18: Hodnoty distribuce počtu částic vůči logaritmu aerodynamického průměru částic v dané velikostní skupině (dN) [dm^{-3}] při broušení.



Obrázek 19: Hodnoty distribuce počtu částic normalizované vůči logaritmu aerodynamického průměru částic v dané velikostní skupině $(dN/d\log(Dp))^1$ [dm^{-3}] při broušení.



Obrázek 20: Hodnoty distribuce hmoty částic normalizované vůči logaritmu aerodynamického průměru částic v dané velikostní skupině $(dM/d\log(Dp))^2$ [$\mu m.m^{-3}$] při broušení.



Obrázek 21: Hodnoty distribuce celkového povrchu částic normalizované vůči logaritmu aerodynamického průměru částic v dané velikostní skupině $(dS/d\log(Dp))^3$ [mm².dm⁻³] při broušení.

Výše uvedené obrázky zobrazující hodnoty v 8:43:10 SELČ byly vybrány proto, že zachycují situaci typickou pro proces broušení, který byl na uvedeném pracovišti prováděn po většinu pracovní směny. Uvedené výsledky tak dobře demonstrovají charakteristická spektra tvořená částicemi pocházejícími převážně z tohoto pracovního procesu. Nalezneme zde jak částice submikronové, tak i mikročástice o velikostech jednotek až desítek mikrometrů. Zvláště výrazný je vliv mikročástic na distribuci $dM/d\log(Dp)$, kde tyto částice zcela dominují. U distribuce celkového povrchu částic $dS/d\log(Dp)$ je pak

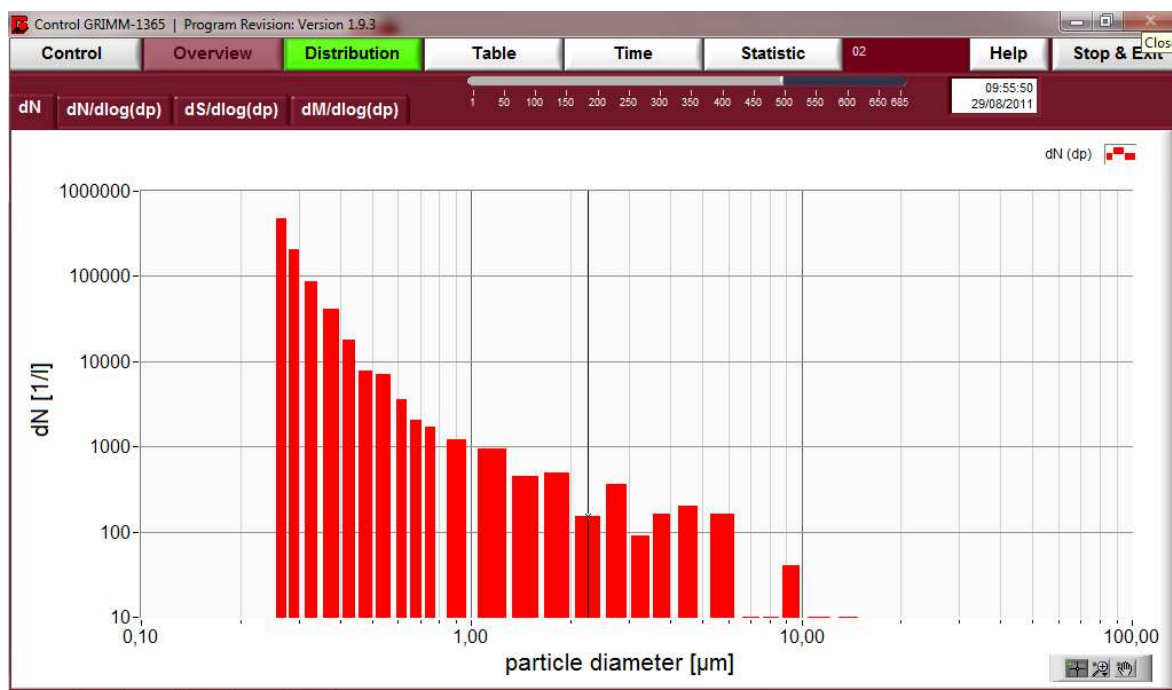
¹ Hodnota $dN/d\log(Dp)$ slouží k věrohodnější charakterizaci zastoupení jednotlivých velikostních skupin podle počtu částic v celém objemu měřeného aerosolu. Uvedený obrázek ve srovnání s obrázkem předchozím dobře charakterizuje význam zastoupení malých částic v měřeném aerosolu – hodnota prostého počtu (dN) podceňuje jejich zastoupení v daném aerosolu.

² Hodnota $dM/d\log(Dp)$ slouží k věrohodnější charakterizaci zastoupení jednotlivých velikostních skupin podle hmoty, kterou zaujímají v celém objemu měřeného aerosolu.

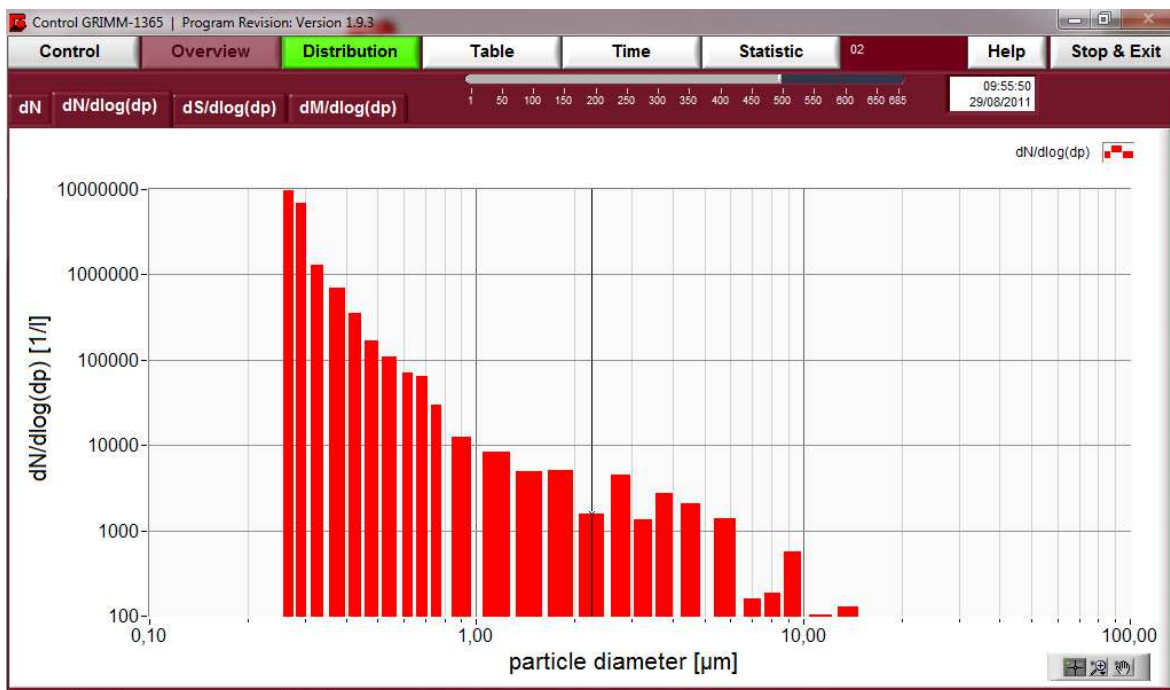
³ Hodnota $dS/d\log(Dp)$ slouží k věrohodnější charakterizaci zastoupení jednotlivých velikostních skupin podle celkového povrchu částic v dané velikostní skupině.

zastoupení všech sledovaných velikostních skupin relativně srovnatelné (pohybuje se ve stejném řádu). Tyto charakteristiky jsou typické právě pro mechanické opracování kovů.

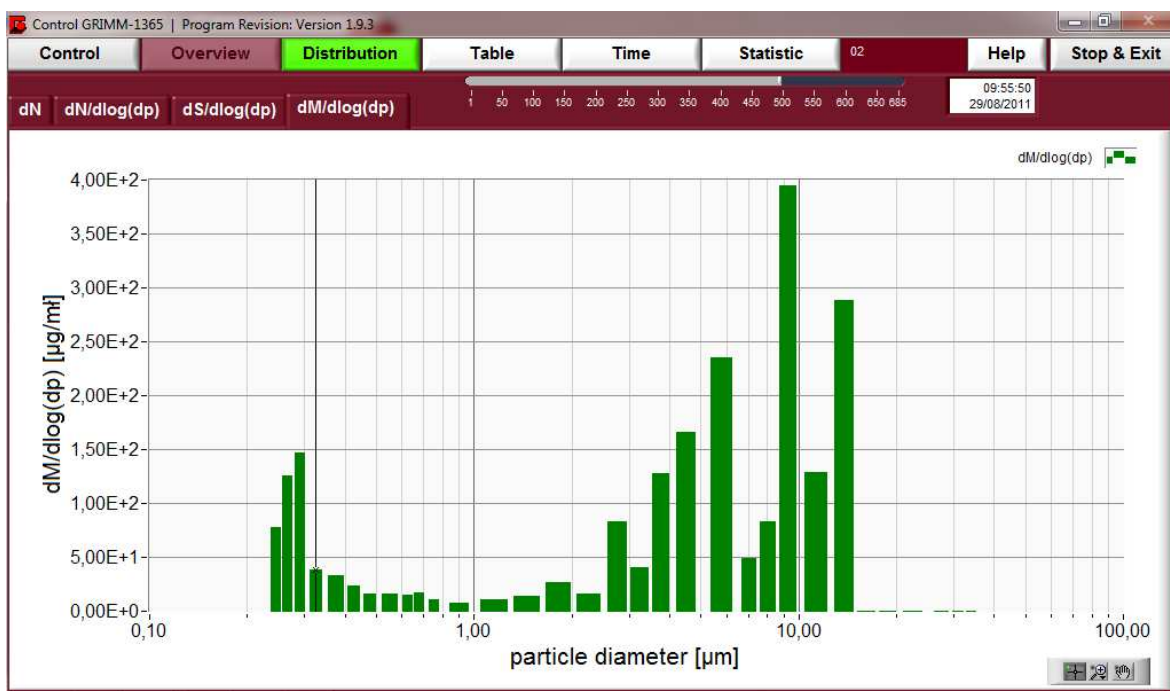
Naopak proces svařování je charakterizován skokovým nárůstem počtu zejména těch nejmenších částic. Proces svařování velmi dobře demonstrují spektra zachycující situaci v 9:55:50 SELČ (viz obrázky 22 až 25). Z uvedených spekter je patrné, že hodnoty $dN/d\log(Dp)$ se u submikronových částic zvýšily (oproti spektru pro broušení) skokově a to téměř o jeden řád. To znamená, že v uvedený časový okamžik bylo přibližně 90 % částic tvořeno touto emisí a pouze 10 % částic bylo původních, pocházejících z ostatních emisních zdrojů či pozadí. Po skončení svařování pak opět tyto počty rychle klesly na původní úroveň.



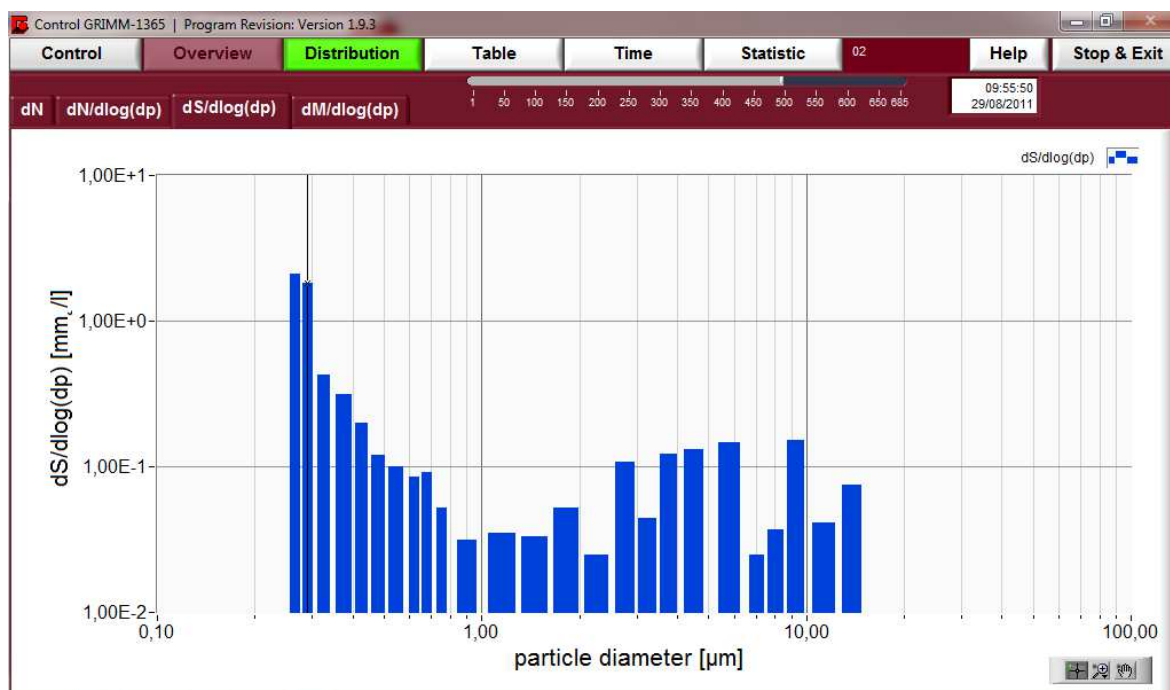
Obrázek 22: Hodnoty distribuce počtu částic vůči logaritmu aerodynamického průměru částic v dané velikostní skupině (dN) [dm^{-3}] při svařování.



Obrázek 23: Hodnoty distribuce počtu částic normalizované vůči logaritmu aerodynamického průměru částic v dané velikostní skupině ($dN/d\log(D_p)) [dm^{-3}]$ při svařování.

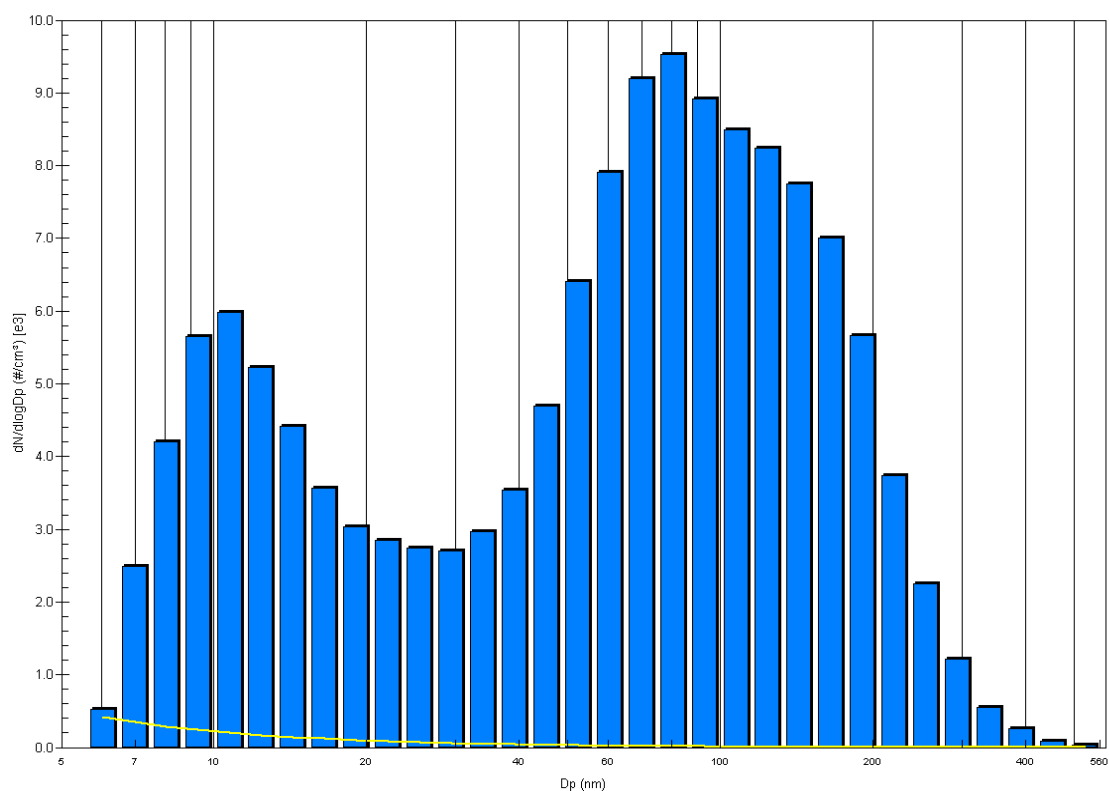


Obrázek 24: Hodnoty distribuce hmoty částic normalizované vůči logaritmu aerodynamického průměru částic v dané velikostní skupině ($dM/d\log(D_p)) [\mu g.m^{-3}]$ při svařování.

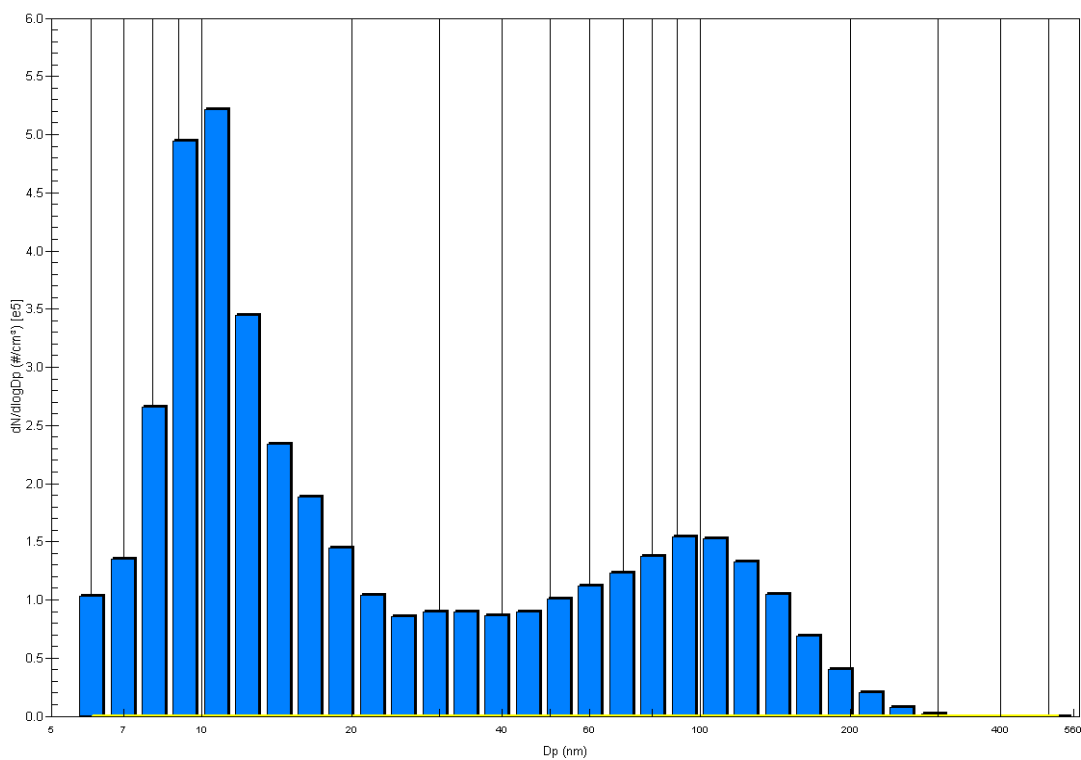


Obrázek 25: Hodnoty distribuce celkového povrchu částic normalizované vůči logaritmu aerodynamického průměru částic v dané velikostní skupině ($dS/d\log(D_p)$) [$\text{mm}^2 \cdot \text{dm}^{-3}$] při svařování.

Jelikož však systém Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 neumožňuje získávat distribuční spektra pro částice menší než 265 nm, bylo nutné pro podrobnější charakterizaci nanoaerosolů vznikajících při uvedených pracovních procesech využít výsledků z měření systémem FMPS 3091. Vybraná spektra distribuce počtu částic pro uvedené časové úseky jsou uvedeny v následujících obrázcích 26 a 27.



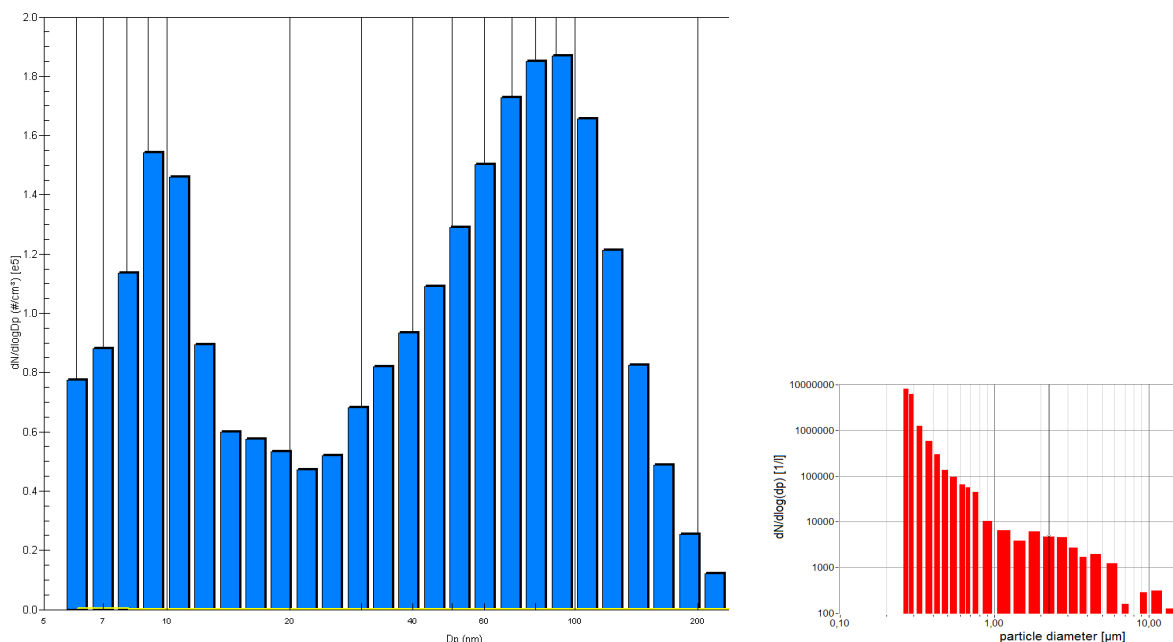
Obrázek 26: Charakteristická velikostní distribuce počtu částic ($dN/d\log(D_p)$) při broušení kovových materiálů [10^3 cm^{-3}].



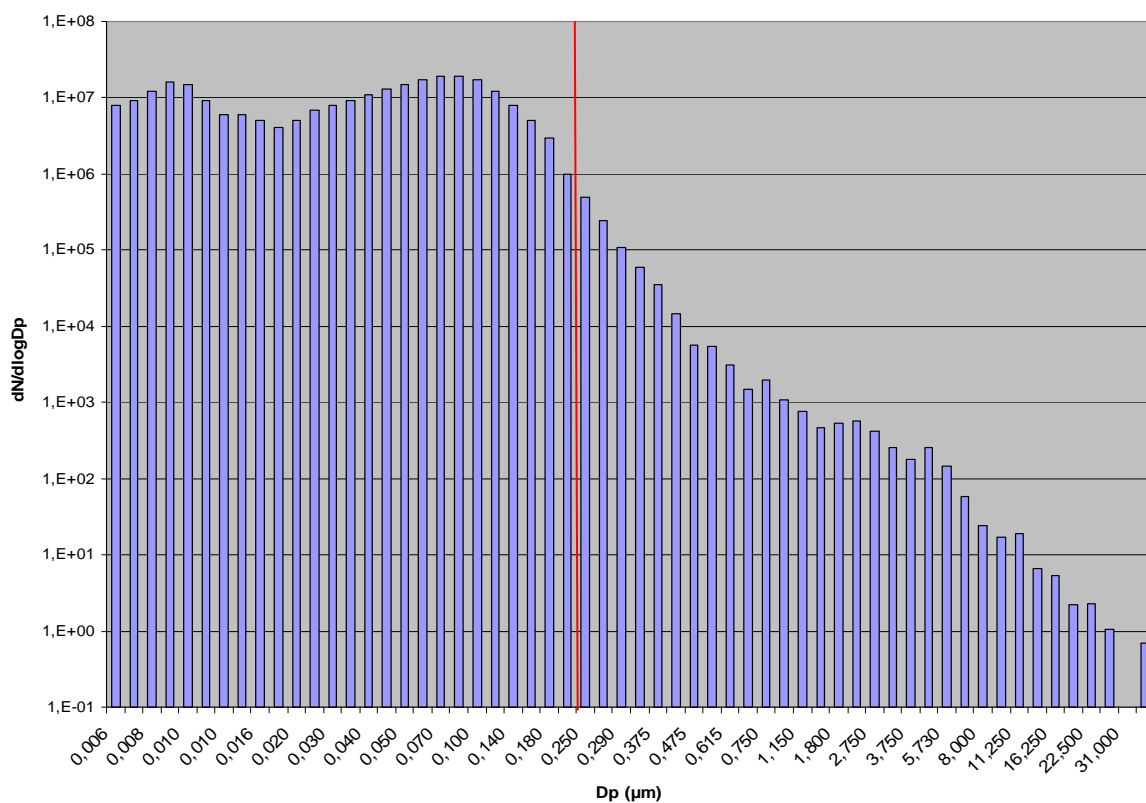
Obrázek 27: Charakteristická velikostní distribuce počtu částic ($dN/d\log(D_p)$) při svařování [10^5 cm^{-3}].

Jelikož oba systémy měří tentýž parametr (např. $dN/d\log(D_p)$) je principiálně možné sloučit takto získané výsledky do jednotného výstupu. Prosté grafické sloučení však provést nelze, protože oba systémy poskytují výsledky v různých jednotkách (viz obrázek 28). Jelikož je ale tato informace velice cenná, byla uvedená data ručně sloučena v MS Excel a grafický výstup zachycuje obrázek 29.

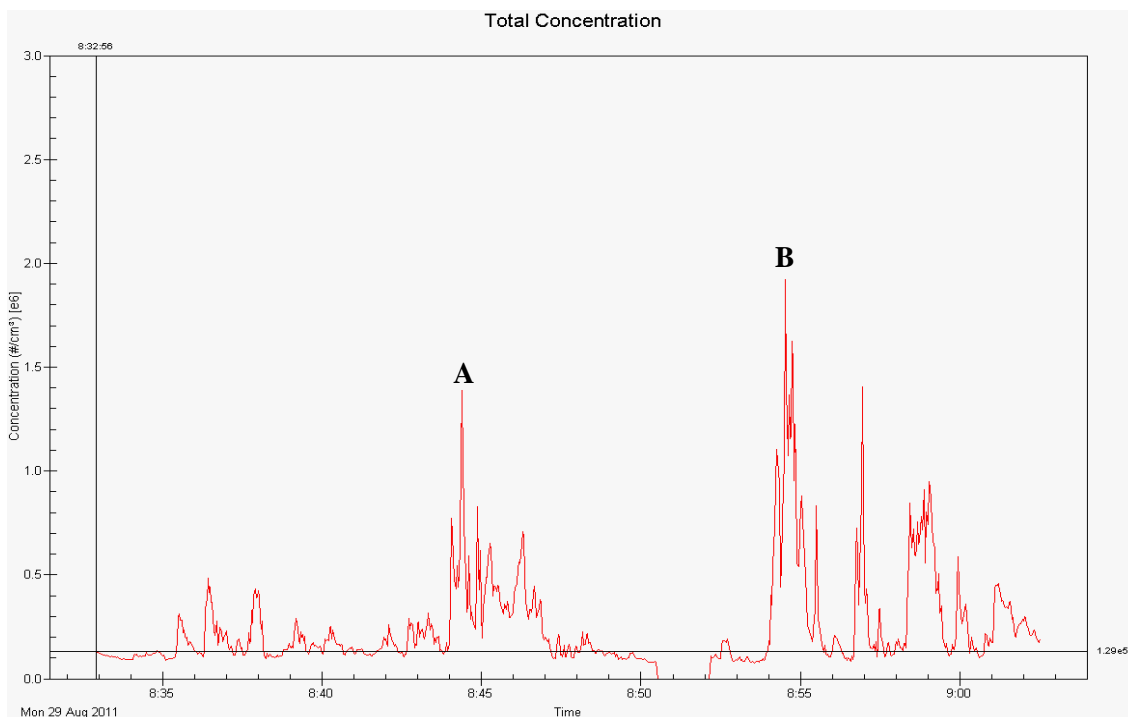
Díky rychlosti odezvy poskytuje systém FMPS 3091 zajímavé výstupy také z hlediska časového vývoje. Na obrázku 30 je zachycen výrazně kolísající průběh celkové početní koncentrace částic v měřeném rozsahu (5,6 – 560 nm), který dokresluje střídání pracovních operací broušení a svařování na daném pracovišti.



Obrázek 28: Prosté grafické sloučení dat ($dN/d\log(D_p)$) z FMPS 3091 (vlevo) a Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 (vpravo).



Obrázek 29: Hodnoty $dN/d\log(D_p)$ [dm^{-3}] sloučené z výstupů z FMPS 3091 a Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 (obrázek zachycuje situaci v 9:29:09 SELČ; červená čára vyznačuje hranici datových výstupů z použitých přístrojů).

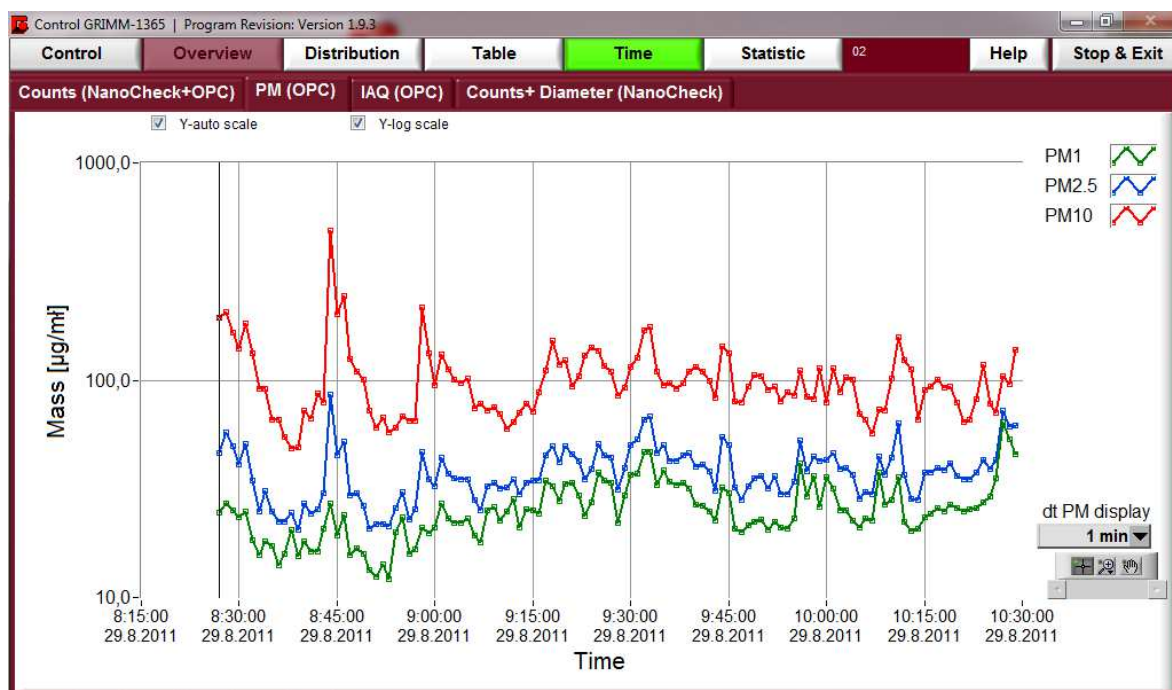


Obrázek 30: Průběh celkové početní koncentrace částic při střídání broušení (A) a svařování (B) (časový údaj uveden v SEČ).

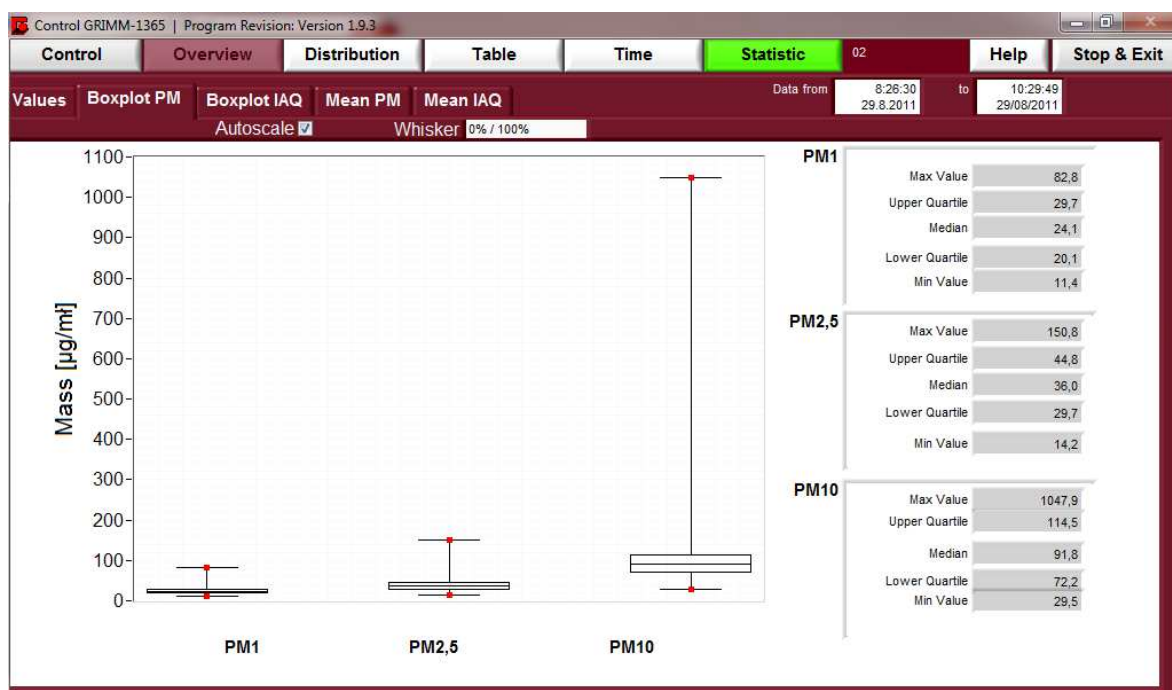
4.2.4 Vyhodnocení naměřených dat a odhad míry rizika

Výše uvedené výsledky měření, ač mohou být pro odborníky velmi zajímavé, však ani zaměstnavatelům ani specialistům na BOZP neposkytují žádnou srozumitelnou informaci o úrovni expozice. Proto je nutné ze získaných dat vybrat vždy pouze ta, která lze v praxi adekvátně použít, zejména pak při posuzování stavu BOZP na pracovištích a při navrhování vhodných preventivních opatření. Mezi tyto výstupy patří například časové průběhy frakcí PM_{10} , $PM_{2,5}$ a PM_1 (využívají se pro posouzení kvality venkovního ovzduší a ovzduší uvnitř budov) anebo průběhy alveolární, thorakální a inhalabilní frakce (využívají se pro posouzení kvality pracovního ovzduší). Hodnoty naměřené na referenčním pracovišti, které byly přepočteny programem Control GRIMM-1365 na uvedené ukazatele, jsou znázorněny na sérii obrázků 31 až 35. Praktické využití těchto výsledků je rozmanité podle účelu, pro který je měření prováděno.

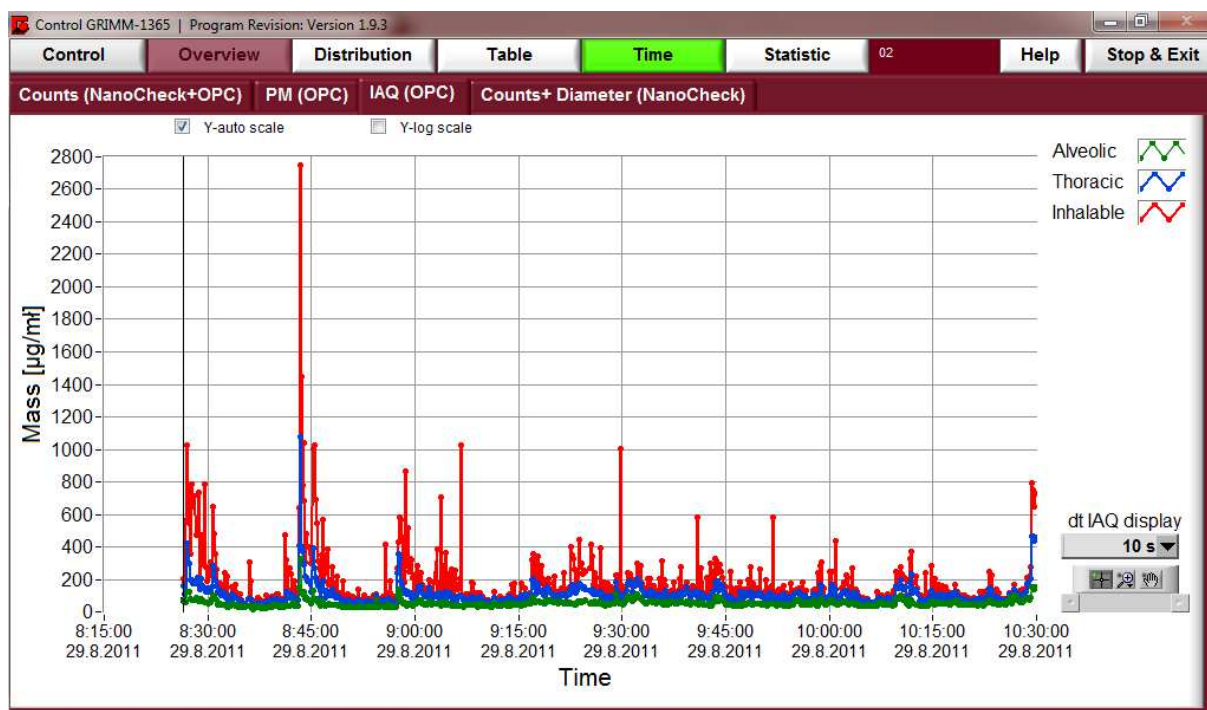
Pro venkovní ovzduší stávající legislativa definuje limity pro frakci PM_{10} , a pro posouzení kvality ovzduší uvnitř budov jsou stanoveny limity pro frakci $PM_{2,5}$. Pro posouzení kvality pracovního ovzduší jsou pak definovány přípustné expoziční limity. Tyto limity jsou sice definovány pro tzv. prašnost, tj. pro aerosoly, kde dominantní příspěvek z celkové hmoty ($dM/d\log(D_p)$) tvoří převážně mikročástice, legislativa však nevyklučuje jejich použití také pro posouzení znečištění pracovního ovzduší aerosoly, kde hlavní příspěvek k celkové hmotě tvoří submikronové částice a nanočástice. Klíčovou podmínkou je, zda jsou uvedené částice vdechovatelné (inhalabilní). Legislativa, konkrétně Příloha 3 nařízení vlády č. 361/2007 Sb., stanovuje limity pro PEL_c pro prachy tvořené vybranými materiály (viz tabulka 1). Ty lze využít jak pro posouzení kvality pracovního ovzduší (tj. zda vyhovuje či nevyhovuje), ale také pro zařazení dané práce do příslušné kategorie dle vyhlášky č. 432/2003 Sb.



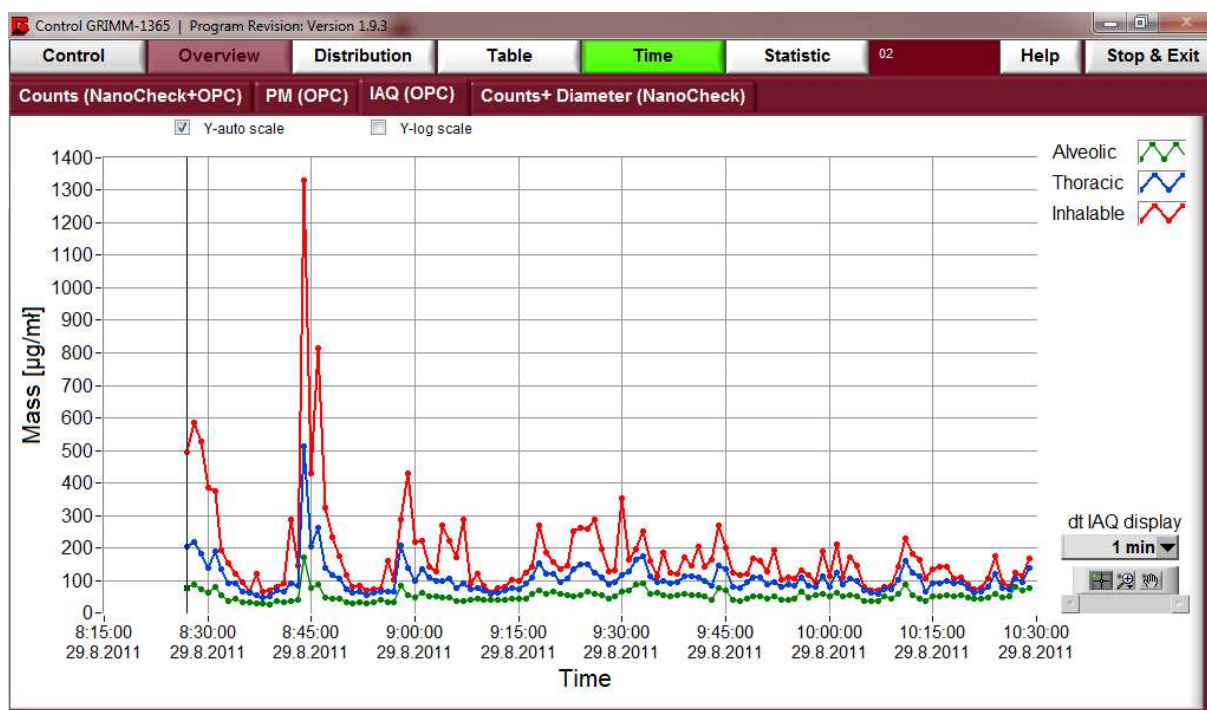
Obrázek 31: Jednominutové průměry hodnot hmotnostní koncentrace pro velikostní frakce PM_{10} , $PM_{2,5}$ a PM_1 [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$].



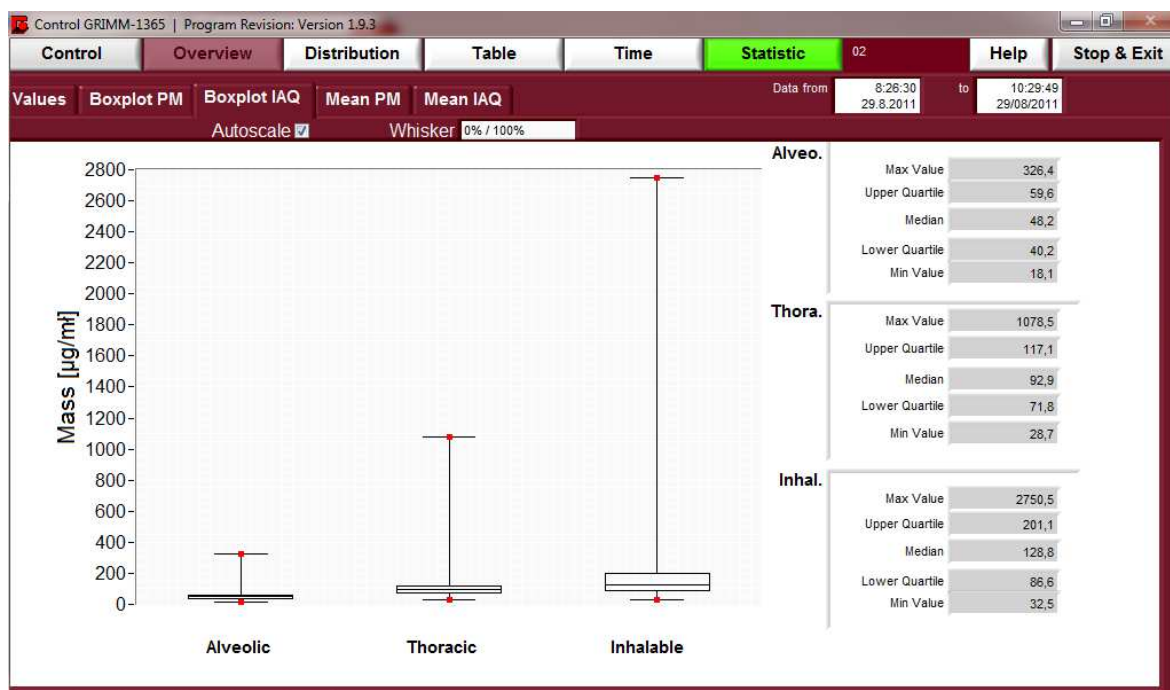
Obrázek 32: Zprůměrované hodnoty pro velikostní frakce PM_1 , $PM_{2,5}$ a PM_{10} vyjádřené v boxplotech [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$].



Obrázek 33: Okamžité hodnoty hmotnostní koncentrace pro alveolární, thorakální a inhalabilní frakci [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$].



Obrázek 34: Jednominutové průměry hodnot hmotnostní koncentrace pro alveolární, thorakální a inhalabilní frakci [$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$].



Obrázek 35: Průměrné koncentrace alveolární, thorakální a inhalabilní frakci částic přítomných v pracovním ovzduší [$\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$].

Výsledky získané pro referenční pracoviště tak lze interpretovat následovně. Jelikož pro svářecí dýmy legislativa stanoví hodnotu PEL_c ve výši $5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ a medián koncentrace částic inhalabilní frakce na referenčním pracovišti činil $129 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ (viz obrázek 35), lze konstatovat, že hygienické limity pro kvalitu pracovního ovzduší zde nejsou překračovány. Tento závěr je však validní pouze pro submikrometrické a mikrometrické částice. O parametrech nanočástic vyskytujících se ve sledovaném aerosolu (tzv. „nano“ oblast) se díky měření prováděném pouze v jednom měřicím kanále (25 – 300 nm) z výsledků generovaných systémem Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 mnoho nedozvídáme. Výstupy jsou totiž omezeny na stručnou kvantitativní charakteristiku (viz tabulka 11). Tato data ale nepostačují k přijetí rozhodnutí o tom, zda je riziko (ohrožení), kterému jsou zaměstnanci při své práci v kontaminovaném prostředí vystaveni, dlouhodobě přijatelné či nikoli.

Pro posouzení rizik souvisejících s expozicí nanočásticím je proto z pracovního ovzduší nutné vyhodnotit také data sebraná při dotazníkovém šetření na pracovišti. Pro referenční pracoviště, pro které byla provedena tato případová studie, je shrnutí zmíněných dat uvedeno v tabulce 12.

Tabulka 11: Statistická data získaná měřením na referenčním pracovišti (výstupy pouze pro „nano“ oblast).

Průměrná hodnota počtu částic [cm ⁻³]	1,7·10 ⁵
Medián počtu částic [cm ⁻³]	1,3·10 ⁵
Minimum počtu částic [cm ⁻³]	1,4·10 ⁴
Maximum počtu částic [cm ⁻³]	8,6·10 ⁵
Průměrná hodnota Dp [nm]	66
Medián Dp [nm]	62
Minimum Dp [nm]	28
Maximum Dp [nm]	300

Tabulka 12: Kvalitativní údaje o referenčním pracovišti.

Popis hlavního zdroje emise	aerosol emitovaný do ovzduší broušením a svařováním kovových materiálů
Počet exponovaných zaměstnanců	10
Fyzická zátěž zaměstnanců	4
Výměna vzduchu	III
Používání OOPP dýchacích orgánů	ano (pouze při broušení, při svařování nikoli)
Kubatura pracoviště [m ³]	6 720
Směnnost provozu	2

Tabulka 13: Vyhodnocení vybraných parametrů podle principů Control Banding dle ILO.

Skupina nebezpečí	D (odhad podle stávajících znalostí a hodnoty PEL _c)
Množství nanomateriálu	Nízké
Prašnost na pracovišti	Střední
Úroveň zavedených preventivních opatření	1
Úroveň doporučených preventivních opatření	2
Míra rizika	C = Významné riziko

Z uvedených dat lze udělat kvalitativní závěry a odvodit míru ohrožení (viz tabulka 13). Pro úroveň rizika C, která byla pro dané referenční pracoviště určena, je podle principů Control Banding v praxi nutné zavést vhodná preventivní opatření stupně 2, mezi které patří výměna vzduchu, odsávání, ventilace, pravidelné měření, organizační opatření (zejména pravidelné lékařské prohlídky) a vhodné OOPP (filtrační polomasky s účinností FFP3). Na studovaném pracovišti však stávající úroveň preventivních opatření dosahuje stupně 1, což je v praxi reprezentováno pouze nucenou výměnou vzduchu v hale.

5 DISKUSE

5.1 Posouzení vhodnosti použitých měřících systémů

Díky náročnosti provedené případové studie, při které byly použity dva měřící systémy Grimm 1.109+Nanockeck 1.320 a FMPS 3091, bylo možné ověřit také jejich výhody, nevýhody a funkční omezení.

Nevýhodou systému Grimm 1.109+Nanockeck 1.320 pro měření v „nano“ oblasti je skutečnost, že tento přístroj je schopen detekovat částice od 25 do 300 nm pouze v jednom měřícím kanálu. Tím lze získat pouze informaci o celkovém počtu částic v této velikostní skupině a medián jejich velikosti, avšak bližší charakteristiky (distribuční spektra) nikoli. Výhodou přístroje je však jeho mobilita, nízká hmotnost, menší nároky na prostor, relativně vysoká odolnost vůči nepříznivým podmínkám okolí (mikroklima, znečištění apod.) a zcela autonomní napájení nevyžadující přívod elektrického proudu ~230 V ze sítě.

Naopak přístroj FMPS 3091, který má řadu funkčních omezení (velikost, hmotnost, nižší detekční limit atd.), jež limitují jeho použití v běžné praxi, umožňuje získávat podrobnější informace o nanočásticích přítomných ve sledovaném aerosolu (zejména distribuci počtu částic), což je pro vyhodnocení pracovních rizik klíčové. Jelikož tento přístroj funguje na odlišném principu, je možné provádět odečty dat zhruba 10x rychleji (nejkratší integrační doba činí 1 sekundu) než je tomu u systému Grimm 1.109+Nanockeck 1.320. To umožňuje studovat procesy, při kterých se rychle mění charakter emise. Příkladem může být právě uvedené svařování nebo broušení kovových součástí. Při pohledu na distribuci počtu částic ($dN/d\log(D_p)$) získaném systémem Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 bychom u velikostních skupin větších než 265 nm ve tvaru získaného spektra nenalezli významnějších rozdílů (viz obrázky výše), avšak výstupy z FMPS 3091 zachycující distribuci u velikostních skupin menších než 265 nm ukazují specifické charakteristiky jednotlivých emisních zdrojů. Ty lze totiž nalézt právě v „nano“oblasti. Nejenže tato data poskytují bližší informaci o tom, jak velké částice v uvedené emisi převažují (viz obrázky 26 a 27), ale samotný tvar velikostního spektra lze s jistotou nadsázkou označit za otisk prstu daného procesu, při kterém emise nastává.

Pokud jde o využití výsledků měření v hygienické praxi, pak výsledky, které poskytuje měřicí systém Grimm 1.109+NanoCheck 1.320, lze využít pro celou řadu užitečných závěrů. Jedním z těchto výstupů je medián hmotnostní koncentrace pro inhalabilní frakci. Tato hodnota může být použita pro posouzení toho, zda jsou na pracovišti překračovány hodnoty PEL_c pro daný prašný materiál. Pokud by byla v budoucnu pro vybrané prašné materiály (aerosoly) stanovena také jiná „změřitelná“ kritéria (např. NPK-P, TLV-STEL či NOAEL), lze systém Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 snadno využít pro zjištění, zda koncentrace inhalabilní frakce přesahuje během směny stanovený limit či nikoli. Tento typ výsledků systém FMPS 3091 neposkytuje, a proto jej lze v měření kvality pracovního ovzduší považovat pouze za doplňkový nástroj vhodný pro detailnější charakterizaci nanočástic emitovaných při některých pracovních činnostech.

Ovládání obou měřících systémů lze hodnotit jako jednoduché a snadno naučitelné. Interpretace získaných dat však vyžaduje dobré znalosti z aerosolového inženýrství, neboť měřené veličiny a použité jednotky nejsou zcela běžné.

5.2 Posouzení metodiky pro hodnocení pracovních rizik

Provedená studie si kladla za cíl také ověřit metodiku pro odhad rizik spojených s expozicí nanomateriálům z pracovního ovzduší. Za tímto účelem byl navržen vlastní postup, který zohledňuje tři základní východiska: (1) kvalitativní data sebraná přímo na pracovišti a kategorizovaná dle vybraných kritérií, (2) výsledky provedeného měření, (3) principy stanovení úrovně ohrožení dle kritérií Control Banding. Tento postup se podařilo úspěšně ověřit a získané výsledky, které jsou shrnuty a okomentovány v kapitolách 4.2.3 a 4.2.4 dokládají dosažení stanoveného cíle.

Slabou stránkou použitého postupu je nedostatečný výklad Mezinárodní organizací práce věnovaný jednotlivým kritériím pro hodnocení metodou Control Banding. Nepodařilo se dohledat věrohodné zdroje, které by definovaly jednotlivé třídy nebezpečí a také kritéria pro stanovení úrovně prašnosti a množství používaných nanomateriálů. Dle praktických zkušeností a dle hodnoty PEL_c pro svářecí dýmy byly výsledky studie odvozeny relativně, avšak tento nedostatek v metodě Control Banding lze považovat za významný. Z tohoto pohledu by bylo pro hodnocení rizik vhodnější použít metodu Control Banding v kombinaci s některou z dalších kategorizačních metod.

Dalším „kritickým“ bodem posouzení míry závažnosti expozice, resp. úrovně rizika, bylo vyhodnocení naměřených dat. Získaná data není jednoduché jednoznačně interpretovat, protože vlastní měření proběhlo sice po dobu vyžadovanou ČSN EN 689, avšak pro zhodnocení chronické expozice je takto krátké měření nedostatečné. Dvuhodinové měření totiž neumožňuje zohlednit variabilitu pracovních činností, jednotlivých emisních zdrojů, počasí (např. inverze) a celou řadu dalších přímých i nepřímých vlivů. Získané výsledky proto mohou být použity pouze jako orientační, přičemž optimální by bylo měření opakovat v průběhu celého roku několikrát (systematicky anebo náhodně). Z tohoto důvodu může být srovnání získaných výsledků s jakýmkoli hygienickými kritérii naprosto zavádějící.

Zavádějící ale mohou být i zmiňovaná hygienická kritéria. Jediné kritérium, které lze v současnosti použít pro hodnocení kontaminace pracovního ovzduší, je PEL_c . Byť se tento parametr jeví jako užitečný nástroj, má velké slabiny, které limitují jeho využití pro účely hodnocení expozice aerosolům. Předně jde o to, že pouhým porovnáním koncentrace inhalabilní frakce aerosolů s hodnotou PEL_c nemůžeme adekvátně posoudit existující zdravotní riziko u exponovaných osob⁴. Je potřeba si totiž uvědomit, že PEL_c je pouze teoretická hodnota vycházející z toxikologických studií prováděných na zvířatech, která byla vystavena takovým aerosolům, které bylo možné experimentálně stanovit gravimetricky odběry vzorků na filtry. Princip stanovení PEL_c tak logicky nezohledňuje reakce lidského těla na expozici velmi malým částicím rozličného původu, kterým je člověk vystaven po celou dobu své profesní kariéry. Důvod je prostý: takto malé částice nejsme schopni gravimetricky stanovit stejně jako nejsme prakticky schopni definovat kvalitativní složení daného aerosolu. Z tohoto důvodu proto nelze považovat splnění tohoto hygienického kritéria za dostatečnou úroveň ochrany zdraví zaměstnanců.

Typickým příkladem tohoto nepoměru může být právě referenční pracoviště, na kterém byla tato práce realizována. I v tomto případě bylo konstatováno, že hodnoty

⁴ V listopadu 2005 navrhl americký institut NIOSH nezávazné prahové limitní hodnoty PEL_c pro mikrometrické částice TiO_2 a to ve výši $1,5 \text{ g.m}^{-3}$ a pro nanočástice (tj. menší jak 100 nm) ve výši $0,1 \text{ mg.m}^{-3}$. Přitom hygienický limit pro celkový inhalovatelný TiO_2 je doposud stanoven ve výši 10 mg.m^{-3} , resp. pro respirabilní frakci ve výši 3 mg.m^{-3} . Tento výrazný rozdíl jen dokládá, jak nové poznatky z nanotoxikologie změnily dosavadní představy o nebezpečnosti aerosolů tvořených různě velkými částicemi.

koncentrace pro inhalabilní frakci jsou hluboko pod limitem PEL_c (přibližně 39krát nižší než PEL_c). Mechanisticky by tak mohl být učiněn závěr, že pracoviště je bezpečné. Což však rozhodně není pravda. Do tohoto závěru se totiž nepromítá řada dalších důležitých skutečností. Jednou z nich je, že zaměstnanci jsou na svém pracovišti vystavováni účinkům velmi nebezpečných svářecích dýmů tvořených kulovými částicemi kovů o mediánu velikosti 10 nanometrů (hodnota z FMPS 3091). Takto malé částice snadno pronikají přes alveoly až do krevního oběhu. Z tohoto důvodu je nutné posoudit také existující preventivní opatření, která mohou snížit koncentraci těchto částic v ovzduší anebo která mohou vytvořit účinnou bariéru mezi prostředím a tělem pracovníka. Zohlednění těchto prvků, byť bylo jakkoli relativní a založené na subjektivním posouzení, tak ve výsledku vedlo ke konstatování, že na pracovišti existuje významné riziko související s expozicí svářecím dýmům. Významné riziko v praxi však často není pochopeno či dostatečně vážně vnímáno. Tuto skutečnost bylo možné pozorovat i na referenčním pracovišti. Ačkoli jsou ostatní činnosti (například broušení) ve srovnání se svařováním z hlediska nebezpečnosti méně významné, přesto zaměstnanci při broušení svěřené OOPP (pro ochranu dýchacích orgánů) používali, kdežto při svařování nikoli. Příčinu tohoto stavu je nutné spatřovat zejména v nedostatečných znalostech místního technika BOZP, který uvedená rizika nedokázal dostatečně docenit a dostatečně důrazně neupozornil zaměstnance na možné ohrožení jejich zdraví. Nízké povědomí o nebezpečnosti nanomateriálů však vychází z nízkého zájmu nejen odborníků o tuto oblast, ale také státních orgánů, které věnují jen minimální pozornost těmto tzv. novým rizikům (new and emerging risks). V daném ohledu by bylo vhodné při osvětě a dalším vzdělávání specialistů BOZP doporučovat aplikaci principu předběžné opatrnosti, který se jeví jako optimální nástroj v případě expozice látkám, jejichž vlastnosti nejsou doposud zcela prozkoumány.

6 ZÁVĚR

Tato diplomová práce, která byla řešena v rámci projektu aplikovaného výzkumu MPSV č. GK MPSV-01-213/11, jehož nositelem byl v roce 2011 Výzkumný ústav bezpečnosti práce, v.v.i., si vytýčila za cíl navrhnout a na případové studii ověřit postup pro odhad expozice nanočásticím z pracovního ovzduší. Zpracování tohoto náročného tématu si proto vyžádalo nejprve podrobné studium daného tématu v kontextu nejnovějších poznatků z oboru nanotoxikologie a nanobezpečnosti. Získané vědomosti byly shrnuty v teoretické části práce. Experimentální část práce je zaměřena na návrh vlastního postupu pro hodnocení expozice, na definování základních požadavků pro dosažení stanoveného cíle a na zpracování vlastní případové studie. Ta byla provedena na vybraném, tzv. referenčním, pracovišti, jehož výběr byl podmíněn splněním řady kritérií.

Za referenční pracoviště byl zvolen provoz s kovoobráběním, který byl soustředěn do jedné výrobní haly. Pro svůj charakter a prováděné činnosti, mezi které patří svařování a broušení kovových konstrukcí, jej lze považovat za typické pracoviště pro dané průmyslové odvětví, ve kterém pracuje velký počet manuálně pracujících zaměstnanců. Ačkoli by se mohlo zdát, že na tomto typu „klasického“ pracoviště se nelze setkávat s nanomateriály, opak je pravdou. Právě tepelné procesy a mechanické opracovávání nejrůznějších materiálů jsou spojeny s významnými emisemi nanočástic, které na těchto pracovištích představují kontaminanty pracovního ovzduší s potenciálně škodlivými účinky na lidské zdraví. Na uvedeném pracovišti byly provedeny dvě série specializovaných měření za využití systému Grimm 1.109+NanoCheck 1.320 a FMPS 3091. Jelikož každé z těchto zařízení využívá pro detekci aerosolových částic odlišný princip, bylo provedeno vzájemné srovnání obou měřících systémů a kombinace vybraných dat pro prezentaci vzorového výstupu distribuce počtu částic $dN/d\log(D_p)$ pro velikostní rozsah částic od 5 nm do 34 μm .

Šetření na referenčním pracovišti nebylo zaměřeno pouze na uvedená měření, ale také na sběr kvalitativních informací pomocí dotazníkového šetření. Takto provedené šetření umožnilo získat maximum dostupných dat a informací, které bylo možné následně využít pro odhad expozice nanočásticím a z ní plynoucích pracovních rizik. Vlastní odhad rizik byl proveden pomocí metody Control Banding. Výsledky provedené analýzy byly poté konfrontovány s naměřenými daty s cílem odhadnout míru rizika práce na daném

pracovišti. Veškeré výsledky byly následně interpretovány za využití přístupů používaných v oblasti BOZP pro hodnocení pracovního prostředí. V části věnované diskuzi je uvedeno především srovnání použitých měřících systémů z hlediska jejich výhod a nevýhod, a také některé kritické připomínky k objektivitě stávajících přístupů určených pro posuzování závažnosti inhalační expozice nanomateriálům a hodnocení souvisejících pracovních rizik.

Zaměření této diplomové práce bylo zvoleno nejen s ohledem na profesní specializaci autorky, ale také s ohledem na další využití dosažených výsledků. Práce v budoucnu poslouží Výzkumnému ústavu bezpečnosti práce v.v.i. jako metodický podklad pro aplikaci standardizovaného postupu určeného pro hodnocení pracovních rizik spojených s expozicí zaměstnanců nanočásticím z pracovního ovzduší.

7 LITERATURA

- [1] OSTIGUY, C. ...[et al.]. *Nanoparticles : Actual Knowledge About Occupational Health and Safety Risks and Prevention Measures* [on line]. Institut de recherche Robert Sauvé en santé et en sécurité du travail. 2006. [cit. 2011-06-05]. Dostupný z [www: <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/r-470.pdf>](http://www.irsst.qc.ca/media/documents/pubirsst/r-470.pdf).
- [2] ENGLERT, B. C. Nanomaterials and the environment: uses, methods and measurement. *Journal of Environmental Monitoring*, 2007, č. 9, s. 1154-1161.
- [3] Développement et conseil, 2004. [on line]. [cit. 2011-07-11]. Dostupný z [www: <http://www.develop-conseil.com>](http://www.develop-conseil.com).
- [4] BUZEA, C.; PACHECO-BLANDINO, I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. *Biointerphases Vol. 2* [on line], 2007, č. 4, s. 17-71. [cit. 2011-06-05]. Dostupný z [www: <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0801/0801.3280.pdf>](http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0801/0801.3280.pdf).
- [5] MAYNARD, A. D., Nanotechnology: the next big thing, or much ado about nothing? *Annals of Occupational Hygiene*, 2006, Vol. 51, č. 1, s. 1-12.
- [6] IJIMA, S. Helical microtubules of graphite karbon. *Nature*, 1991, č. 354, s. 56-58.
- [7] OSTIGUY, C.; ROBERGE, B.; MÉNARD, L.; ENDO, CH. *Studies and Research Projects : Best Practices Guide to Synthetic Nanoparticle Risk Management* [on line]. Montréal : IRRST, 2009. ISBN 978-2-89631-345-7. [cit. 2011-06-05]. Dostupný z [www: <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-599.pdf>](http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-599.pdf)
- [8] ICRP Publication 66: Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection. *Annals of the ICRP*. Vol. 24. 1994.
- [9] KROTO, H. W. ...et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, č. 318, s. 162-163.
- [10] BOWEN, D.; MUTER, H. K. Sci. Eng., 1980, 44, 1-56; (b) D. G. Park and J. M. Burlitch, Chem. Mater., 1992, 4(3), 500-502.
- [11] *The appropriateness of the risk assessment methodology in accordance with the Technical Guidance Documents for new and existing substances for assessing the risks of nano-materials*. Brussels : European Commission, 2007.
- [12] SHI J. P.; EVANS D. E.; KHAN A. A.; HARRISON R. M. Sources and concentration of nanoparticles (<10 nm diameter) in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 2001, Vol. 35, č. 7, s. 1193-1202.
- [13] DOTY, R. C.; TSHIKHUDO, T. R.; BRUST, M. Extremely stable water-soluble Ag nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 2005, Vol. 17, č. 18, s. 4630-4635.
- [14] PITKETHLY, M. J. Nanomaterials - The driving force. *Materials today*, 2004, Vol. 7, č. 12, s. 20-29.
- [15] LIN, W.; JUANY, Y.; ZHOU, X.; MA, Y. Toxicity of cerium oxide nanoparticles in human lung cancer cells. *International Journal of Toxicology*, 2006, Vol. 25, č. 5, s. 451-457.

- [16] BUSECK, P. R.; PÓSFAL, M. Airborne minerals and related aerosol particles: Effects on climate and the environment. *Proceedings of the National Academy of Science*, 1999, Vol. 96, č. 7, s. 3372-3379.
- [17] SHI, Z.; SHAO, L.; JONES T. P.; LU, S. Microscopy and mineralogy of airborne particles collected during severe dust storm episodes in Beijing, China. *Journal of Geophysical Research*, 2005, Vol. 110.
- [18] TAYLOR, D. A. Dust in the wind. *Environmental Health Perspectives*, 2002, Vol. 110, č. 2, s. A80-A87.
- [19] YANO, E.; YOKOYAMA, Y.; HIGASHI, H.; NISHII, S.; MAEDA, K.; KOIZUMI, A. Health effects of volcanic ash: a repeat study. *Archives of Environmental Health*, 1990, Vol. 45, č. 6, s. 367-373
- [20] SAPKOTA, A.; SYMONS, J. M.; KLEISSL, J.; WANG, L.; PARLANGE, M. B.; ONDOV, J.; BREYSSE, P. N.; DIETTE, G. B.; EGGLESTON, P. A.; BUCKLEY, T. J. Impact of the 2002 Canadian Forest Fires on Particulate Matter Air Quality in Baltimore City. *Environmental Science and Technology*, 2005, Vol. 39, č. 1, s. 24 – 32.
- [21] AHMAD, A.; SENAPATI, S.; KHAN, M. I.; KUMAR, R.; SASTRY, M. Extra-/intracellular biosynthesis of gold nanoparticles by an alkalotolerant fungus, *Trichothecium* sp. *Journal of Biomedical Nanotechnology*, 2005, Vol. 1, č. 4, s. 47-53.
- [22] WESTERDAHL, D.; FRUIN, S.; SAX, T.; FINE, P. M.; SIOUTAS, C. Mobile platform measurements of ultrafine particles and associated pollutant concentrations on freeways and residential streets in Los Angeles. *Atmospheric Environment*, 2005, Vol. 39, č. 5, s. 3597-3610.
- [23] ROGERS, F.; ARNOTT, P.; ZIELINSKA, B.; SAGEBIEL, J.; KELLY, K. E.; WAGNER, D.; LIGHTY, J. S.; SAROFIM, A. F. Realtime measurements of jet aircraft engine exhaust. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, Vol. 55, č. 5, s. 583-593.
- [24] SEAMES, W. S.; FERNANDEZ, A.; WENDT, J. O. A study of fine particulate emissions from combustion of treated pulverized municipal sewage sludge. *Environmental Science & Technology*, 2002, Vol. 36, č. 12, s. 2772-2776.
- [25] LINAK, W. P.; MILLER, C. A.; WENDT, J. O. Comparison of particle size distribution and elemental partitioning from the combustion of pulverized coal and residual fuel oil. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, Vol. 50, č. 8, s. 1532- 1544.
- [26] HINDS, W. C. *Aerosol technology: Properties, Behaviour and Measurement of Airborne Particles*. 2. vyd. New York : Wiley Interscience, 1999. 504 s. ISBN 0-471-19410-7.
- [27] MAYNARD, A. *Nanotechnology and Occupational Health* [on line]. Cincinnati : NIOSH, 2005. [cit. 2011-06-05]. Dostupný z [www: <http://www.epa.gov/ncer/nano/lectures/maynard_06_13_05_presentation.pdf>](http://www.epa.gov/ncer/nano/lectures/maynard_06_13_05_presentation.pdf).

- [28] SINGH, M.; PHULERIA, H. C.; BOWERS, K.; SIOUTAS, C. Seasonal and spatial trends in particle number and concentrations and size distributions at the children's health study sites in Southern California. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 2006, Vol. 16, s. 3-18.
- [29] PENN, A.; MURPHY, G.; BARKER, S.; HENK, W.; PENN, L. Combustion-Derived Ultrafine Particles Transport Organic Toxicants to Target Respiratory Cells. *Environmental Health Perspectives*, 2005, Vol. 113, č. 8, s. 956-963.
- [30] VERMYLEN, J.; NEMMAR, A.; NEMERY, B.; HOYLAERTS, F. Ambient air pollution and acute myocardial infarction. *Journal of Thrombosis and Haemostasis*, 2005, Vol. 3, č. 9, s. 1955-1961.
- [31] KNOX, E. G. Oil combustion and childhood cancers. *Journal of Epidemiology and Community Health*, 2005, Vol. 59, č. 9, s. 755-760.
- [32] RIEDIKER, M.; DEVLIN, R. B.; GRIGGS, T. R.; HERBST, M. C.; BROMBERG, P. A.; WILLIAMS, R. W.; CASCIO, W. E. Cardiovascular effects in patrol officers are associated with fine particulate matter from brake wear and engine emissions. *Particle and Fibre Toxicology*, 2004, Vol. 1, č. 2.
- [33] GARSHICK, E.; SCHENKER, M. B.; MUMOZ, A.; SEGAL, T.; SMITH, T. J.; WOSKIW, S.; HAMMOND, S. K.; SPEIZER, F. E. A retrospective cohort study of lung cancer and diesel exhaust exposure in railroad workers. *The American Review of Respiratory Disease*, 1988, Vol. 137, č. 4, s. 820-825.
- [34] BIGERT, C.; GUSTAVSSON, P.; HALLQVIST, J.; HOGSTEDT, C.; LEWNE, M.; PLATO, N.; REUTERWALL, C.; SCHEELE, P. Myocardial infarction among professional drivers. *Epidemiology*, 2003, Vol. 14, č. 3, s. 333-339.
- [35] HOEK, G.; BRUNEKREEFF, B.; GOLDBOHN, S.; FISCHER, P.; VAN DEN BRANDT, P. A. Association between mortality and indicators of traffic related air pollution in the Netherlands: a cohort study. *Lancet*, 2002, č. 360, s. 1203-1209.
- [36] RUZER, L. S.; HALLEY, N. H. *Aerosols Handbook*. 1st. ed. Boca Raton : CRC Press. 2005. ISBN 1-56670-611-4.
- [37] SEE, S. W.; BALASUBRAMANIAN, R. Risk assessment of exposure to indoor aerosols associated with Chinese cooking. *Environmental Research*, 2006, Vol. 102, č. 2, s. 197-204.
- [38] *Vocabulary - Nanoparticles* [online]. London : The British Standard Institution, 2005 [cit. 2011-02-01]. Dostupné z [www](http://www.bsigroup.com/en/sectorsandservices/Forms/PAS-71/Download-PAS-712005-Vocabulary---Nanoparticles/):
<<http://www.bsigroup.com/en/sectorsandservices/Forms/PAS-71/Download-PAS-712005-Vocabulary---Nanoparticles/>>
- [39] EVELYN, A.; MANNICK, S.; SERMON, P. A. Unusual carbon-based nanofibers and chains among diesel-emitted particles. *Nano Letters*, 2003, Vol. 3, č. 1, s. 63-64.
- [40] HUSGAFVEL-PURSIANEN, K. Genotoxicity of environmental tobacco smoke: a review. *Mutation Research*, 2004, Vol. 567, č. 2-3, s. 427-445.
- [41] SOTO, K. F.; CARRASCO, A.; POWELL, T. G.; GARZA, K. M.; MURR, L. E. Comparative in vitro cytotoxicity assessment of some manufactured nanoparticulate materials characterized by transmission electron microscopy. *Journal of*

Nanoparticle Research, 2005, Vol. 7, č. 2-3, s. 145-169.

- [42] AITKEN, R. J.; CREELY, K. S.; TRAN, C. L. *Nanoparticles: An occupational hygiene review* [on line]. Edinburgh : HSE - Institute of Occupational Medicine, 2004 [cit. 2011-06-05]. Dostupný z [www](http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr274.pdf):
<<http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr274.pdf>>
- [43] SIOUTAS, C.; DELFINO, R. J.; SINGH, M. Exposure Assessment for Atmospheric Ultrafine Particles (UFPs) and Implications in Epidemiologic Research. *Environmental Health Perspectives*, 2005, Vol. 113, č. 8, s. 947-955.
- [44] Environmental Protection Agency <http://www.epa.gov/iaq/index.html>,
www.epa.gov/airtrends/pmreport03/pmunderstand_2405.pdf
- [45] NING, Z.; CHEUNG, C. S.; FU, J.; LIU, M. A.; SCHNELL, M. A. Experimental study of environmental tobacco smoke particles under actual indoor environment. *The Science of the Total Environment*, 2006, Vol. 367, č. 2-3, s. 822-830.
- [46] RUSHTON, L. Health impact of environmental tobacco smoke in the home. *Reviews of Environmental Health*, 2004, Vol. 19, č. 3-4, s. 291-309.
- [47] STEFANI, D.; WARDMAN, D.; LAMBERT, T. The implosion of the Calgary General Hospital: ambient ait quality issues. *Journal of Air & Waste Management Association*, Vol. 55, č. 1, s. 52-59.
- [48] MULLER, J.; HUAUX, F.; MOREAU, N.; MISSON, P.; HEILIEA, J. F.; DELOS, M.; ARRAS, M.; FONSECA, A.; NAGYB, J. B.; LISON, D. Respiratory toxicity of multi-wall carbon nanotubes. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005, Vol. 207, č. 3, s. 221-231.
- [49] OBERDÖRSTER, G.; FERIN, J.; LEHNERT, B. E. Correlation between particle size, in vivo particle persistence, and lung injury. *Environmental Health Perspectives*, 1994, Vol. 102, Suppl. 5, s. 173-179.
- [50] JOHNSTON, C. J.; FINKELSTEIN, J. N.; MERCER, P.; CORSON, N.; GELEIN, R.; OBERDORSTER, G. Pulmonary effects induced by ultrafine PTFE particles. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 2000, Vol. 168, č. 3, s. 208-215.
- [51] BORM, P. J. A.; ROBBINS, D.; HAUBOLD, S.; KUHLEBUSCH, T.; FISSAN, H.; DONALDSON, K.; SCHINS, R. P. F.; STONE, V.; KREYLING, W.; LADEMAN, J.; KRUTMANN, J.; WARHEIT, D.; OBERDORSTER, E. The potential risks of nanomaterials: a review carried out for ECETOC (review). *Particle and Fibre Toxicology*, 2006, Vol. 14, č. 3.
- [52] BORM, P. J. A.; SCHINS, R. P. F.; ALBRECHT, C. Inhaled particles and lung cancer, Part B: paradigms and risk assessment. *International Journal of Cancer*, 2004, Vol. 110, č. 1, s. 3-14.
- [53] DONALDSON, K.; STONE, V. Current hypotheses on the mechanisms of toxicity of ultrafine particles. *Annali d' Instituto Superiore di Sanita*, 2003, Vol. 39, č. 3, s. 405-410.
- [54] FERIN, J. Pulmonary retention and clearance of particles. *Toxicology Letters*, 2004, Vol. 72, č. 1-3, s. 121-125.

- [55] THIBODEAU, G. A.; PATTON, K. T. *Anatomy and physiology*. 5. vyd. St. Louis : Mosby Inc., 2003. 1106 s.
- [56] WRIGHT, D. T.; COHN, L. A.; LI, H.; FISCHER, B.; LI, C. M.; ADLER, K. B. Interactions of oxygen radicals with airway epithelium. *Environmental Health Perspectives*, 1994, Vol. 102, Suppl. 10, s. 85-90.
- [57] PETERS, A.; VERONESI, B.; CALDERON-GARCIDUENAS, L.; GEHR, P.; CHEN, L. C.; GEISER, M.; REED, W.; ROTHEN-RUTISHAUER, B.; SCHURCH, S.; SCHULTZ, H. Translocation and potential neurological effects of fine and ultrafine particles. A critical update. *Particle and Fibre Toxicology*, 2006, Vol. 3, č. 13.
- [58] HOPWOOD, D.; SPIERS, E. M.; ROSS, P. E.; ANDERSON, J. T.; MCCULLOUGH, J. B.; MURRAY, F. E. Endocytosis of fluorescent microspheres by human oesophageal epithelial cells: comparison between normal and inflamed tissue. *Gut*, 1995, Vol. 37, č. 5, s. 598-602.
- [59] ADEREM, A.; UNDERHILL, D. M. Mechanisms of phagocytosis in macrophages. *Annual Review of Immunology*, 1999, Vol. 17, s. 593-623.
- [60] LUCARELLI, M.; GATTI, A. M.; SAVARINO, G.; QUATRONNI, P.; MARTINELLI, L.; MONARI, E.; BORASCHI, D. Innate defence functions of macrophages can be biased by nano-sized ceramics metallic particles. *European Cytokine Network*, 2004, Vol. 15, č. 4, s. 339-346.
- [61] KREYLING, W. G.; SEMMLER, M.; ERBE, F.; MAYER, P.; TAKENAKA, S.; SCHULZ, H.; OBERDORSTER, G.; ZIESENIS, A. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 2002, Vol. 65, č. 20, s. 1513-1530.
- [62] SCHULZ, H.; HARDEWR, V.; IBALD-MULKLI, A.; KHANDOGA, A.; KOENIG, W.; KROMBACH, F.; RADYKEWICZ, R.; STAMPFL, A.; THORAND, B.; PETERS, A. Cardiovascular effects of fine and ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine*, 2005, Vol. 18, č. 1, s. 1-22.
- [63] OBERDÖRSTER, G. 2005. Inhaled Nano-sized Particles: Potential effects and Mechanisms. *Proceedings of the First International Symposium on Occupational Health Implications of Nanomaterials*, 12 to 14 october 2004, Buxton, Great-Britain, Edited by the Health and Safety Executive, Great-Britain and the National Institute for Occupational Safety and Health, USA, July 2005, s. 65-71.
- [64] *A review of the toxicity of particles that are intentionally produced for use in nanotechnology applications, seen from an occupational health perspective* [online]. Sudbury : HSE, 2004, 41 s. Dostupný z www: <http://www.hse.gov.uk/aboutus/meetings/iacs/acts/watch/130105/p2annex1.pdf>
- [65] Health effects of particles produced for nanotechnologies [online]. Sudbury : HSE, 2004, 37 s. Dostupný z www: <http://www.hse.gov.uk/nanotechnology/healtheffects.pdf>.

- [66] IBALD-MULLI, A.; WICHMANN, H. E.; KREYLING, W.; PETERS, A. Epidemiological evidence on health effects of ultrafine particles. *Journal of Aerosol Medicine*, 2002, Vol. 15, č. 2, s. 189-201.
- [67] OBERDÖRSTER, G.; GELEIN, R.; FERIN, J.; WEISS, B. Association of particle air pollution and acute mortality: Involvement of ultrafine particles? *Inhalation Toxicology*, 1995, Vol. 7, č. 1, s. 111-124.
- [68] FAUX, S. P.; TRAN, C. L.; MILLER, B. G.; JONES, A. D.; MONTELLIER, C.; DONALDSON, K. In vitro determinants of particulate toxicity: the dose-metric for poorly soluble dusts [online]. Sudbury : HSE, 2003. Dostupný z www: <http://www.hse.gov.uk/research/rrpdf/rr154.pdf>
- [69] Metodický návod hlavního hygienika ČR „pro měření a stanovení chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů kvality vnitřního prostředí podle vyhlášky č. 6/2003 Sb.“ Čj. OVZ-32.0-08.3.07/8559.
- [70] ČSN EN 689. *Ovzduší na pracovišti – Pokyny pro stanovení inhalační expozice chemickým látkám pro porovnání s limitními hodnotami a strategie měření*. Praha : Český normalizační institut, 1997. 36 s.
- [70] WILLIAMS, R.A.; KULINOWSKI, K.M.; WHITE, R.; LOUIS, G. *Risk Characterization for Nanotechnology Risk Analysis* [on line]. [cit. 2011-06-05]. Vol. 30, No. 11, 2010. Society for Risk Analysis. . Dostupný z www: <<http://mercatus.org/sites/default/files/publication/Risk%20Characterization%20for%20Nanotechnology.pdf>>.
- [71] FLEURY, D. ...[et al.]. *Nanoparticle risk management and cost evaluation: a general framework*. Nanosafe Conference 2010, Grenoble. [on line]. [cit. 2011-10-05]. Dostupný z www: <http://iopscience.iop.org/1742-6596/304/1/012084/pdf/1742-6596_304_1_012084.pdf>.
- [72] Česká republika. Parlament ČR. Vyhláška č. 6/2003 Sb., kterou se stanoví hygienické limity chemických, fyzikálních a biologických ukazatelů pro vnitřní prostředí pobytových místností některých staveb. *Sbírka zákonů České republiky*, 2003, částka 4, s. 121-125.
- [73] Česká republika. Parlament ČR. Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci, ve znění pozdějších předpisů. *Sbírka zákonů České republiky*, 2007, částka 111, s. 5086-5229.
- [74] CORNELISSEN, R.; JONGENEELLEN, F.; VAN BROEKHUIZEN, P. *Handleiding veilig werken met nanomaterialen en-producten*. [on line]. [cit. 2011-06-05]. Amsterdam : IVAM, 2010. Dostupný z www: <http://www.fnv.nl/media/pdf/94924/Handleiding_veilig_werken_met_Nanomaterialen_en_producten.pdf>
- [75] OSTIGUY, C.; ROBERGE, B.; MÉNARD, L.; ENDO, CH. *Studies and Research Projects : Best Practices Guide to Synthetic Nanoparticle Risk Management*, REPORT R-599. [on line]. [cit. 2011-06-05]. Montréal : IRRST, 2009. ISBN 978-2-89631-345-7. Dostupný z www: <<http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PubIRSST/R-599.pdf>>

- [76] *Methods for Derivation of Inhalation Reference Concentrations and Application in Inhalation Dosimetry*, EPA/600/8-90/066F, Washington, D.C. : U.S. EPA, 1994.
- [77] *Risk Assessment Guidance for Superfund*, Volume I: Human Health Evaluation Manual, (Part F, Supplemental Guidance for Inhalation Risk Assessment), EPA-540-R-070-002, Washington, D.C. : U.S. Environmental Protection Agency, 2009.
- [78] TAMMET, H., MIRME, A., TAMM, E.: Electrical aerosol spectrometer of Tartu University, *Journal of Aerosol Science*, 1998, 29, Supl. 1, 427-428.
- [79] ČSN ISO 8756. *Kvalita ovzduší – Používání údajů o teplotě, tlaku a vlhkosti*. Praha : Český normalizační institut, 1997. 8 s.
- [80] ČSN EN ISO 16000-1. *Vnitřní ovzduší – Část 1: Obecná hlediska odběru vzorků*. Praha : Český normalizační institut, 2007. 27 s.
- [81] *Grimm (1.108/1.109) Spectrometer with Nano-Check (1.320)* [online]. [cit. 2011-12-18]. Dostupný z WWW: <[http://www.dustmonitor.eu/jp/Grimm-\(1.108-1.109\)-Spektrometer-mit-NanoCheck-\(1.320\)/1/17/index.html](http://www.dustmonitor.eu/jp/Grimm-(1.108-1.109)-Spektrometer-mit-NanoCheck-(1.320)/1/17/index.html)>.
- [82] MAYNARD, A. *Nanotechnology and Occupational Health*. Cincinnati : NIOSH. 2005. [on line]. [cit. 2011-06-05]. Dostupný z www: <http://www.epa.gov/ncer/nano/lectures/maynard_06_13_05_presentation.pdf>.
- [83] SKŘEHOT, Petr; RUPOVÁ, Marcela. *Nanobezpečnost*. Praha : VÚBP, 2011, 240 s. ISBN 978-80-86973-89-0.
- [84] MIRME, A., TAMM, E.: Comparison of sequential and parallel measurement principles in aerosol spectrometry, *Journal of Aerosol Science*, 1991, Vol. 22, s. 331-334.